

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

А. В. Скрипинець, С. В. Нестеренко

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальностей 161, G1 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія»)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2025

Скрипинець А. В. Технологія виробництва хімічних речовин і матеріалів : конспект лекцій для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальностей 161, G1 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія» / А. В. Скрипинець, С. В. Нестеренко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025. – 92 с.

Автори:

канд. техн. наук, доц. А. В. Скрипинець,
канд. техн. наук, доц. С. В. Нестеренко

Рецензент

Г. І. Гуріна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол
№ 11 від 20.12.2024*

© А. В. Скрипинець, С. В. Нестеренко, 2025
© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	5
ТЕМА 1 ВСТУП ДО КУРСУ	6
1.1 Визначення технології як науки	6
1.2 Розвиток хімічної технології	7
1.3 Класифікація хімічних виробництв	8
1.4 Основні галузі хімічної промисловості України	11
1.5 Основні поняття і визначення хімічного виробництва.	
Ієрархічна будова хімічного виробництва	11
1.6 Окремі процеси та апарати	13
Контрольні питання	14
ТЕМА 2 ОСНОВИ ХІМІЧНОГОВИРОБНИЦТВА	14
2.1 Компоненти хімічного виробництва	14
2.2 Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники	16
2.3 Матеріальний баланс	19
Контрольні питання	21
ТЕМА 3 ГОМОГЕННІ ТА ГЕТЕРОГЕННІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ. КАТАЛІЗ	21
3.1 Гомогенні хіміко-технологічні процеси	21
3.2 Гетерогенні хіміко-технологічні процеси	22
3.3 Каталітичні хіміко-технологічні процеси	25
3.3.1 Суть та види каталізу	25
3.3.2 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах	29
Контрольні питання	28
ТЕМА 4 ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ	29
4.1 Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС	29
4.2 Структурні елементи хімічного реактора	30
4.3 Класифікація хімічних реакторів	31
4.4 Промислові хімічні реактори для здійснення гомогенних процесів	31
4.5 Промислові хімічні реактори для здійснення гетерогенних процесів	36
4.5.1 Реактори для здійснення гетерогенних процесів у системі «газ – рідина»	36
4.5.2 Промислові реактори для системи «газ – тверда речовина»	40
Контрольні питання	46

ТЕМА 5 СИРОВИННА БАЗА ВИРОБНИЦТВА	46
5.1 Класифікація і характеристики сировини	46
5.2 Принципи збагачення та розділення сировини	48
5.3 Збагачення та розділення твердофазної сировини	51
5.4 Методи збагачення рідкофазової сировини та розділення рідини	54
5.5 Розділення газозфазових сумішей	56
Контрольні питання	59
ТЕМА 6 ВОДА В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ.....	59
6.1 Види і характеристика природних вод	59
6.2 Основні методи очищення та кондиціювання вод: освітлення води, знезараження води, демінералізація води, дегазація води, нейтралізація води	61
Контрольні питання	65
ТЕМА 7 ПОВІТРЯ В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ	66
7.1 Повітря у хімічній промисловості	68
7.2 Очищення повітря, чисті приміщення	68
7.3 Промислові гази, забруднення повітря	70
Контрольні питання	70
ТЕМА 8 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	71
8.1 Композити, армовані волокнами	72
8.2 Технологічний процес виготовлення волокнистих композиційних матеріалів	80
8.3 Матричні матеріали ,.....	82
8.4 Технологія виготовлення композиційних матеріалів	84
Контрольні питання	90
Список рекомендованої літератури	91

ВСТУП

Конспект базується на лекційному курсі технології виробництва речовин і матеріалів. Ця дисципліна – одна з найважливіших природознавчих наук, теоретичні дослідження і практичні результати якої проникли абсолютно в усі сфери людської діяльності. Немає галузі народного господарства, не пов'язаної так або інакше з виробництвом речовин і матеріалів. Тому досягнення свідомого опанування теоретичних основ виробництва речовин і матеріалів та формування діалектичного погляду на її вивчення і зв'язок з іншими предметами є метою курсу виробництва речовин і матеріалів.

Конспект лекцій з дисципліни «Технологія виробництва хімічних речовин і матеріалів» для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності G1 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія» складений на основі програми курсу.

ТЕМА 1 ВСТУП ДО КУРСУ «ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ»

Визначення технології як науки. Механічна і хімічна технологія. Розвиток хімічної технології. Класифікація хімічних виробництв. Основні технологічні поняття та визначення. Ієрархічна будова хімічного виробництва.

1.1 Визначення технології як науки

Наука, яка вивчає способи і процеси переробки сировини в предмети споживання і засоби виробництва, називається технологією.

Під поняттям «способи і процеси переробки» розуміють низку послідовних операцій, які виконують з сировиною в різноманітних машинах і апаратах з метою одержання з неї необхідного продукту, що безпосередньо використовується людиною або слугує сировиною для одержання інших продуктів чи засобів виробництва.

Слово технологія походить від грецького technos – мистецтво, ремесло і logos – вчення, наука.

Технологія поділяється на механічну і хімічну.

Механічна технологія вивчає процеси, в яких змінюється форма, зовнішній вигляд або фізичні властивості матеріалів, тоді як хімічна технологія розглядає процеси та зміни їхнього хімічного складу і властивостей. До механічної технології належить, наприклад, виготовлення меблів із деревини. Виробництва кислот, солей, лугів, добрив, промислових газів, барвників, пластичних мас, штучних і синтетичних волокон, каучуку тощо належать до хімічної технології. Проте такий поділ є значною мірою умовним, оскільки хімічна технологія широко використовує такі механічні процеси, як дроблення, розсівання, транспортування твердих матеріалів, гранулювання тощо. Зі свого боку, в механічній технології застосовуються матеріали (фарби, лаки, змазки тощо) і методи (розчинення, кристалізація, сушіння тощо) хімічної технології.

Грунтуючись на цьому, можна сформулювати таке визначення: *хімічна технологія* – це наука про економічно, екологічно та соціально обґрунтовані способи і процеси переробки сировини зі зміною її складу та властивостей на підставі здійснення хімічних і фізико-хімічних перетворень з одержанням продуктів споживання засобів виробництва.

Хімічна технологія, як наука має:

1. Предмет вивчення – хімічне виробництво (способи та процеси переробки вихідних речовин у корисні продукти).

2. Мета вивчення – створення доцільних способів виробництва продуктів, необхідних людині.

3. Методи дослідження – експериментальний, метод моделювання та системний аналіз.

Як природнича наука хімічна технологія вивчає матеріальні явища та об'єкти.

Як прикладна наука хімічна технологія вивчає виробництво, тобто те, що створено людиною.

Об'єктом вивчення та результатом дослідження в хімічній технології є хімічне виробництво.

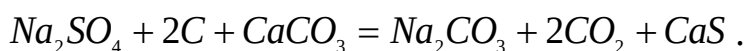
Хімічна технологія інтегрує в собі знання про хімічні перетворення, фізико-хімічні властивості та фізичні явища перенесення, знання з математики, механіки, економіки тощо, та виробляє знання про взаємодію окремих явищ.

1.2 Розвиток хімічної технології

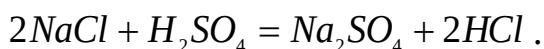
Засади практичної хімії були відомі людству задовго до нашої ери. З глибокої давнини людина використовувала засоби хімічної технології для переробки природної сировини у продукти і предмети споживання. Ще в стародавньому Єгипті були розвинені такі галузі, як виробництво скла, фарбування, обробка коштовних металів, одержання соди, оцтової кислоти.

Протягом багатьох століть хімічні виробництва були відокремленими ручними ремеслами, технологічні особливості яких базувалися переважно на дослідних і випадкових даних. У Київській Русі, як і в інших державах Європи, на той час існували різноманітні промисли: виплавлення кольорових та благородних металів, заліза, вичинювання шкіряних виробів, виробництво пороху, лікарських речовин, скла, кераміки.

Хімічна промисловість в сучасному її стані бере початок від розробки в 1789 році французьким хіміком Лебланом методу отримання синтетичної соди:



Це потребувало активного розвитку виробництва сульфатної кислоти:



Хімічна технологія продовжила активно формуватися в XIX ст., коли бурхливе зростання промисловості викликало великий попит на хімічну продукцію. Цьому сприяло відкриття видатними вченими важливих законів фізики і хімії. У початковий період становлення хімічної технології вагомий внесок у її розвиток зробили видатні вчені М.М.Бекетов, О. М. Бутлеров, Д. І. Менделєєв та інші. В Україні початки формування хімічної технології припадають на 30-ті рр. XIX ст., коли розпочинається розвиток фабрично-заводського виробництва. На заводах у цей час широко запроваджується машинне обладнання. Чільне місце в переробній промисловості посіла цукрова галузь у 1848 р. – 192 заводи в Україні.

Розвивається військова, металургійна, машинобудівна, вугільна галузі промисловості. У 1789 р. був збудований ливарний завод у Херсоні, який відливав гармати та ядра для морського флоту. У Миколаєві та Херсоні були споруджені суднобудівні заводи, що випускали військові та торговельні кораблі.

Усі ці підприємства гостро потребували застосування нових продуктів і методів хімічної технології.

Подальший розвиток хімічної технології характеризується глибшим використанням законів фізики, хімії математики та інших точних наук для вдосконалення хіміко-технологічних процесів.

У середині ХХ сторіччя були зроблені перші реальні кроки до того, щоб точними математичними методами описати перебіг окремих стадій хімічного процесу.

Глибоке проникнення математики в хімічну технологію особливо інтенсивно відбувалося наприкінці ХХ сторіччя і триває сьогодні, чому сприяє бурхливий розвиток обчислювальної техніки, кібернетики, комп'ютеризації. Унаслідок цього хімічна технологія стає точною наукою, саме це нині є її характерною особливістю.

Найвідомішим досягненням А. Нобеля був винахід динаміту, запатентованого 1867 року. Саме виробництво цієї вибухівки стало основою швидкого збагачення підприємця.

У нього було понад 90 фабрик у 20-ти країнах світу, а також 355 патентів.

27 вересня 1895 р. підписав заповіт, згідно з яким усе своє майно розміром близько 31,5 млн шведських крон призначив на фінансування міжнародної премії. Згідно з його волею, щорічний прибуток від спадщини має ділитися на п'ять рівних частин між особами, які попереднього року найбільше прислужилися людству в галузях фізики, хімії, фізіології та медицини, літератури, або мали особливі досягнення перед людством у справі миру (Нобелівська премія).

1.3 Класифікація хімічних виробництв

По галузям хімічну технологію історично розділяють на дві групи: неогранічну хімічну технологію та органічну хімічну технологію.

Неорганічна хімічна технологія:

1. Основний неорганічний синтез (виробництво кислот, лугів, солей та мінеральних продуктів).
2. Тонкий неорганічний синтез (виробництво реактивів, рідких елементів, неорганічних препаратів, матеріалів електроніки тощо).
3. Ядерно-хімічна технологія – виробництво продуктів та матеріалів ядерно-хімічного комплексу.
4. Металургія – виробництво чорних та кольорових металів.
5. Технологія силікатів – виробництво скла, кераміки, цементу тощо.

Органічна хімічна технологія:

1. Переробка нафти та газу (первинне розділення, очистка та збагачення).
2. Нафтохімічний синтез (виробництво органічних продуктів та напівпродуктів із продуктів первинної переробки нафти, газу, оксиду карбону та водню).

3. Основний органічний синтез (виробництво органічних продуктів із вуглеводнів).

4. Біотехнологія (амінокислоти, ферменти, дріжджі тощо).

5. Тонкий органічний синтез (органічні препарати, реактиви, лікарські засоби тощо).

6. Високомолекулярна технологія (отримання високомолекулярних сполук).

7. Технологія переробки рослинної та тваринної сировини.

Хімічна промисловість є однією з основних галузей народного господарства. Асортимент продукції, що виробляється хімічною промисловістю, надзвичайно широкий і різноманітний: вона випускає близько 50 тис. найменувань хімічних товарів, найважливішими з яких є добрива, отрутохімікати, кислоти і луги, лаки і фарби, цемент, скло, керамічні вироби, синтетичні волокна, пластичні маси, синтетичний каучук та інші продукти.

Величезне значення для народного господарства має хімічна переробка нафти, природного газу вугілля, деревини та інших видів вуглецевої сировини. Швидке зростання виробництва хімічної промисловості та її проникнення в усі сфери народного господарства відіграли важливу роль у вирішенні найважливіших соціально-економічних завдань: інтенсифікації сільськогосподарського виробництва, прискоренні науково-технічного прогресу важкої промисловості, розвитку індустріальних методів будівництва, розширенні сировинної бази легкої промисловості і виробництва товарів народного споживання.

Застосування мінеральних добрив є найефективнішим засобом інтенсифікації сільськогосподарського виробництва. Беручи до уваги те, що можливості збільшення посівних площ майже вичерпані, а населення світу безперервно зростає, можна зробити висновок, що для забезпечення людей їжею необхідним є значне підвищення врожайності сільськогосподарських культур. Відомо, що внесення в ґрунт 1 т поживних речовин (P_2O_5 , K_2O) у вигляді мінеральних добрив (азотних, фосфорних і калійних) забезпечує приріст урожаю (в тонах) відповідно: для цукрового буряка – 120–140, 50–55 і 40–50; для картоплі – 100–150, 40–60 і 40–60; для пшениці – 12–15, 7–8 і 3–4 тощо. Тому незважаючи на те, що останніми роками з низки причин виробництво і внесення мінеральних добрив в Україні скоротилося, альтернативи їхньому застосуванню немає, тому надалі промисловість мінеральних добрив буде посилено розвиватися.

Одна з проблем в сучасній хімічній технології – значне зростання цін на сировину та енергоресурси. Тому дуже важливе завдання – побудова енергоефективних підприємств, реконструкція вже існуючих із метою скорочення видатків.

Значну роль у підвищенні продуктивності сільського господарства відіграють хімічні засоби захисту рослин (отрутохімікати, гербіциди, дефоліанти тощо), попит на які зараз задовольняється далеко не повністю. Тому розвитку цього напрямку теж повинна приділятися належна увага.

У тваринництві широко застосовуються різноманітні хімічні харчові домішки (харчові фосфати, карбамід, солі кальцію тощо), які забезпечують високий приріст продуктивності цієї галузі сільськогосподарського виробництва. Крім того, сільське господарство гостро потребує вітамінів, синтетичних амінокислот, консервантів для кормів. Потрібні у великих обсягах і сучасні полімерні матеріали – для тари, виготовлення парникових плівок тощо.

Отже, інтенсивне сільськогосподарське виробництво неможливе без широкого застосування хімічної продукції, тобто високий рівень його розвитку неможливий без відповідного стану хімічної промисловості.

Електротехніка, електроніка, авіаційна і космічна техніка, автомобілебудування гостро потребують нових матеріалів з особливими, часто екзотичними властивостями. Без таких матеріалів подальший прогрес у цих галузях неможливий. У електротехніці, наприклад, нині існує проблема зростання потужності електричних двигунів без збільшення їх габаритів. Це завдання неможливо вирішити без особливо надійних ізоляційних матеріалів, плівок і лаків із високими діелектричними характеристиками.

Сучасна електроніка, по суті, породила в хімічній промисловості нову підгалузь – виробництво особливо чистих речовин і реактивів зі вмістом домішок на молекулярному рівні. Одночасно з'явилася необхідність створити широку гамму монокристалів, плівкових резисторів та іншої продукції спеціальних керамічних і полімерних матеріалів.

Авіабудування і космічна техніка потребують спеціальних композиційних матеріалів на базі синтетичних смол, вуглецевих, скляних і синтетичних волокон, у яких відношення міцності до густини у декілька разів більше ніж у сталі, і традиційних для авіабудування алюмінієвих сплавів.

На відміну від багатьох інших галузей народного господарства, будівництво широко використовує полімерні матеріали, деревоволокнисті плити, пінопласти, вироби з мінеральної вати. Розширюється застосування полімерних труб і сантехнічних виробів, синтетичних килимових матеріалів. плитки, лаків і фарб. Ці матеріали якнайкраще відповідають вимогам сучасної будівельної техніки: вони стійкі в агресивних середовищах, мають добрі гідроізоляційні і теплозахисні властивості. Тому хімізація будівництва – справа абсолютно необхідна та економічно вигідна.

Не можна не згадати і про впровадження хімічних методів у деревообробну промисловість, оскільки хімізація цієї галузі дає змогу економити деревину завдяки комплексній хімічній і хіміко-механічній її переробці та зберігати ліс.

Кожен знає, як глибоко хімізований зараз наш побут, домашнє господарство. Синтетичні мийні засоби, відбілювачі, препарати для чищення, полірування та догляду за предметами домашнього побуту значно полегшують домашню працю, звільняють час для відпочинку, навчання тощо.

Ще важливіша соціальна роль нових високоефективних препаратів і полімерних матеріалів у фармацевтичній промисловості, у виробництві медичних інструментів та обладнання, засобів протезування. У цьому сенсі

можемо говорити про хімізацію охорони здоров'я, очевидним наслідком якої є безпосереднє покращання медичного обслуговування.

Отже, провідні галузі промисловості – машинобудівні, електротехнічні, електронні, а також сільське господарство, будівництво, легка, деревообробна, фармацевтична та інші галузі, побут – не можуть існувати без продуктів хімічної промисловості. А хімічна промисловість, зі свого боку, одержує від цих галузей потужні стимули для свого розвитку і прогресу, тому є підстави стверджувати, що хімічна технологія має міжгалузевий характер.

1.4 Основні галузі хімічної промисловості України

Гірнична хімія – займається видобутком природної хімічної сировини: калійні солі (Калуш, Стебник), кухонні солі (Слов'янськ, Артемівськ, Солотвине, Сиваш), сірка (Яворів, Новий Розділ), фосфорити (Середнє Придністров'я), озокерит (Борислав). Тому можна виділити три райони гірничої хімії: Донбас, Прикарпаття, Присивашся.

Основна хімія виробляє кислоти, мінеральні добрива, соду тощо:

- калійні добрива: виробництво тяжіє до сировини – видобутку калійних добрив (Калуш, Стебник);

- азотні: виробництво тяжіє до коксохімічних і металургійних підприємств, газопроводів (центри: Сєвєродонецьк, Горлівка, Кам'янське), Черкаси, Рівне);

- фосфатні: виробництво тяжіє до споживача (центри: Вінниця, Суми, Одеса);

- сода: виробництво тяжіє до сировини (кухонної солі) (центри: Донбас, Крим):

- сірчана кислота – сировиною є сірка Прикарпаття та сірчисті гази металургійних підприємств (центри: Суми, Вінниця, Сєвєродонецьк, Одеса, Горлівка).

Хімія органічного синтезу розвивається на основі переробки нафти, газу, вугілля. Орієнтуються на сировину, електроенергію, воду: пластмаси (Донецьк, Запоріжжя, Сєвєродонецьк, Луцьк), хімічні волокна (Київ, Черкаси, Чернігів), лаки і фарби (Київ, Львів, Одеса, Харків, Чернівці, Дніпро). Фармацевтична (ліки) і мікробіологічна (вітаміни, добавки) промисловість, які орієнтуються на споживача, розміщена у таких містах: Київ, Харків, Горлівка, Одеса, Львів. Хімволокно виробляють у Києві, Сєвєродонецьку, Черкасах, Житомирі. Виробництво кіно фотоплівки зосереджено у Шостці.

1.5 Основні поняття і визначення хімічного виробництва.

Ієрархічна будова хімічного виробництва

Хімічне виробництво – це сукупність великої кількості взаємозв'язаних технологічних апаратів, які призначені для перероблення сировини в продукти споживання і засоби виробництва. Це – складний комплекс, в якому оптимальні параметри роботи окремих апаратів переважно суттєво відрізняються.

Так, наприклад, виробництво сульфатної кислоти складається з трьох основних стадій, які характеризуються різними температурними та гідродинамічними режимами:

1) випалювання сірковмісної сировини у печах, яке здійснюється за температури 973–1 273 К;

2) окислення сірки (IV) оксиду до сірки (VI) оксиду за температури 713–873 К в контактних апаратах;

3) абсорбція сірки (VI) оксиду концентрованою сульфатною кислотою (при цьому відбувається взаємодія SO_3 з водою) за температури 323 К у насадкових колонах.

У цьому випадку ми розглядаємо доволі складну хіміко-технологічну систему. Більшість сучасних хімічних підприємств – це складні хіміко-технологічні системи, що складаються з великої кількості апаратів і потоків між ними. Отже, хіміко-технологічна система є низкою взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів, в яких відбуваються в певній послідовності технологічні операції, підготовка сировини до хімічних перетворень, хімічне перетворення, виділення і очищення кінцевих продуктів. Сучасне хімічне виробництво – це сукупність операцій, які здійснюються у відповідних апаратах і машинах з одержанням продукту з сировини доцільним способом.

Хіміко-технологічний процес є сукупністю фізичних, хімічних та фізико-хімічних операцій, що виконуються з метою перетворення сировини у цільові продукти.

Першою стадією в хімічному виробництві є підготовка сировини до здійснення хімічних перетворень. Переважно це фізичні процеси: подрібнення, розмелювання, розчинення, нагрівання, концентрування, збагачення, очищення від домішок тощо. Завдання першої стадії полягає в тому, щоб надати сировині таких властивостей, які дали б змогу здійснити хімічне перетворення з найбільшою ефективністю і забезпечити якомога повніше її перетворення у бажаний продукт із найменшими витратами.

Після підготовки сировини здійснюється друга стадія – хімічне перетворення. Вона є головною у будь-якому хімічному виробництві, бо саме на цій стадії цінний компонент сировини перетворюється на цільовий продукт. Унаслідок хімічного перетворення утворюється суміш, хімічний склад якої відрізняється від складу початкової сировини. Наявність стадії хімічного перетворення є ознакою того, що виробництво належить до хімічних.

Третя стадія – виділення цільового продукту та очищення його від домішок. Необхідність цієї операції пов'язана з тим, що під час хімічного перетворення одночасно з цільовим може утворюватися побічний продукт (Б), а перетворення сировини зазвичай є неповним, унаслідок чого утворений продукт є забрудненим. Це вимагає додаткового його очищення. Тому непрореаговану вихідну речовину необхідно повернути в технологічний процес на першу або другу стадію хімічного виробництва.

Усі три вищезазначені стадії є головними складовими кожного хімічного виробництва. Вони забезпечують виконання основного завдання хімічного

виробництва – одержання продукту заданої якості у необхідній кількості і утворюють *головну підсистему* ХТС. Але виробництво не може функціонувати без забезпечення його енергією, воно також використовує значні обсяги води як теплоносія, розчинника, реагенту.

Крім того, розвиток промисловості висунув нові вимоги до всіх виробництв – метою їх функціонування є не тільки одержання продукту, але і дотримання таких технологічних принципів, як комплексне використання сировини, раціональне використання паливно-енергетичних ресурсів, захист довкілля від шкідливих промислових викидів і стоків. Отже, в структурі кожного хімічного виробництва необхідно передбачити комплекс, призначений для утилізації відходів та очищення викидів. Тому структура сучасного хімічного виробництва охоплює, окрім трьох стадій, зазначених вище, ще й допоміжні підсистеми: енергетичну, водопідготовки і водоочищення, утилізації відходів і очищення викидів, а також управління.

Енергетична підсистема призначена для забезпечення всіх технологічних процесів та операцій необхідною енергією, переважно у вигляді електричної і теплової. Для цього на підприємстві споруджують теплоелектроцентралі, теплоелектростанції котельні, бойлерні, а також трансформаторні підстанції для перетворення високої напруги (десятки і сотні кВ), яка надходить зовнішньою енергосистемою до споживчих: 220 В та 380 В.

Підсистема водопідготовки і водоочищення призначена для очищення вод, які забираються із природних водойм, від різних домішок відповідно до того, в якому конкретному технологічному процесі вони використовуються, а також кондиціонування води, якщо вона використовується у замкненому технологічному циклі. Крім того, у цій підсистемі здійснюють очищення стічних вод, які утворились у різних технологічних процесах, перед їх скиданням у природні водойми.

Підсистема очищення викидів та утилізації відходів є обов'язковою у структурі сучасного виробництва. Дуже часто вона виглядає як окреме виробництво, де з відходів або під час очищення викидів одержують додатковий продукт. Наприклад, із шлаків, які утворюються після спалювання твердого палива (вугілля), виготовляють будівельні матеріали, а під час очищення відхідних промислових газів від сірки оксидів можна одержати продукційну сульфатну кислоту.

Підсистема управління призначена для керування окремими підсистемами та узгодження їхньої роботи. Функції підсистеми полягають у забезпеченні оптимальних режимів роботи в межах підсистем і оперативному втручанні у перебіг технологічних процесів у разі збоїв у роботі обладнання чи виникненні аварійних ситуацій.

1.6 Окремі процеси та апарати

Механічні та гідромеханічні процеси – переміщення матеріалів, зміна їхніх форм та розмірів (без зміни хімічного та фазового складу).

Теплообмінні процеси – нагрівання, охолодження, зміна фазового стану (хімічний склад не змінюється).

Масообмінні процеси – розчинення, кристалізація, сушіння, дистиляція, ректифікація, абсорбція, екстракція, десорбція тощо (перенесення речовини всередині фази або між фазами). Зміна хімічного складу не проходить.

Хімічні процеси – це процеси, під час яких відбувається зміна хімічного складу речовини в хімічному реакторі.

Енергетичні процеси – взаємне перетворення різних видів енергії (механічної, електричної, теплової в турбінах, реакторах, моторах).

Інформаційно-керуючі процеси відповідають за отримання та передачу інформації про стан потоків та речовин.

Контрольні питання

1. Визначте, що таке хімічна технологія, і що є об'єктом вивчення хімічної технології.
2. У чому різниця між хімічною технологією і механічною?
3. Що таке хіміко-технологічний процес?
4. Коли почала формуватись хімічна технологія як наука, і хто з відомих вчених брав активну участь у її розвитку.
5. Як за галузями поділяють хімічну технологію?
6. Що таке ХТС?
7. Опишіть структуру ХТС.
8. Що таке головна підсистема ХТС?
9. Назвіть основні галузі хімічного виробництва в Україні.

ТЕМА 2 ОСНОВИ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Компоненти хімічного виробництва. Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники. Матеріальний баланс.

2.1 Компоненти хімічного виробництва

У системі апаратів хімічного виробництва переробляються потоки речовини та енергії, які називають компонентами хімічного виробництва. До них належать: сировина, реагенти, допоміжні матеріали, енергія, вода, продукти, напівпродукти, обладнання.

Сировина – це вихідні (початкові) речовини переважно природного походження, що переробляються у цільові продукти.

Реагенти – це хімічні речовини високої чистоти (кислоти, луги, солі, оксиди тощо), які необхідні для хімічного перероблення сировини.

Матеріали – це речовини або вироби, які використовуються для перероблення сировини у цільовий продукт, але у нього не переходять. До

матеріалів належать каталізатори, розчинники, фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо.

Енергія слугує для здійснення різноманітних процесів хімічного виробництва. Можливе використання потоків енергії хімічних виробництв у вигляді вторинних енергетичних ресурсів.

Вода в хімічних виробництвах слугує не тільки холодоагентом або теплоносієм, але й одним із видів сировини. Враховуючи значні обсяги споживання води у промислових процесах, її варто виділити як окремий компонент виробництва.

У хімічному виробництві розрізняють цільові, додаткові (супутні), побічні продукти та напівпродукти.

Цільовий продукт – це речовина або виріб, який має певні споживчі властивості, та його одержання є головною метою конкретного виробництва.

Додатковий (супутній) продукт утворюється одночасно з цільовим продуктом і не впливає на його вихід. Наприклад, під час електролізу розплаву магнію хлориду цільовим продуктом є металічний магній, а додатковим (супутнім) – хлор.

Побічний продукт також утворюється одночасно із цільовим, але при цьому вихід останнього зменшується. Наприклад, у виробництві метанолу із синтез-газу ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) його вихід зменшується внаслідок того, що частина вихідної сировини витрачається на перебіг паралельних реакцій з утворенням побічних продуктів – метану та формальдегіду.

Напівпродукт – це продукт однієї зі стадій багатостадійного хімічного виробництва, який обов'язково переробляється у продукт, тобто використовуються як сировина для наступної стадії в цьому самому виробництві. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти напівпродуктами є SO_2 та SO_3 з: сірки (IV) оксид є продуктом окиснення сірки, і він надалі перетворюється у сірки (VI) оксид, останній, зі свого боку, внаслідок взаємодії з водою утворює цільовий продукт – сульфатну кислоту.

Відходи – речовини і матеріали, які утворюються у виробництві та не використовуються за місцем утворення.

Обладнання призначається для здійснення всіх технологічних операцій із підготовки сировини до хімічного перероблення, виділення та очищення цільового продукту. Обладнання поділяють на головне та допоміжне. У головному обладнанні здійснюють ті хімічні процеси, в яких утворюється цільовий продукт, тому їх називають реакторами. Допоміжне обладнання призначається для забезпечення функціонування головного обладнання в оптимальному технологічному режимі, а також транспортування матеріальних та енергетичних потоків. До нього, наприклад, належать теплообмінники, млини, фільтри, абсорбери, адсорбери, розчинювачі, сепаратори, компресори, насоси, транспортери тощо.

Змінні компоненти постійно використовуються або утворюються у виробництві (сировина, допоміжні матеріали, продукти та напівпродукти, відходи виробництва, енергія).

Постійні компоненти – закладаються у виробництво (обладнання, конструкції) або беруть участь у ньому на весь або майже весь час його існування. (Апаратура, засоби контролю та управління, будівельні конструкції, обслуговуючий персонал).

2.2 Показники хімічного виробництва: технологічні показники, економічні показники, експлуатаційні показники, соціальні показники

До головних показників хіміко-технологічного процесу належать ступінь перетворення (X_A), вихід продукту (X_R), селективність (S) і швидкість реакції (U_A).

Ступінь перетворення (X_A) – це частка вихідного реагенту, який вступив у хімічну реакцію. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг/кмоль тощо), що вступив у реакцію, до його початкової кількості (маси) (G_{A0}).

$$X_A = (G_{A0} - G_A) / G_{A0}, \quad (2.1)$$

де G – кількість (маса) реагенту, який не вступив у хімічну реакцію.

Для оборотних реакцій використовують такий показник, як рівноважний ступінь перетворення (X_A^*), який дорівнює відношенню кількості (маси) реагенту, що перетворився до досягнення стану рівноваги, до початкової кількості цього реагенту:

$$X_A^* = (G_{A0} - G_A^*) / G_{A0}, \quad (2.2)$$

де G – маса реагенту, який не прореагував, у стані рівноваги.

Вихід продукту. Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється на побічні продукти. Тому використовують ще один показник ефективності процесу – вихід продукту, який характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини на цільовий продукт. Розрізняють три види виходу продукту: повний, рівноважний і вихід від рівноважного.

Повний вихід продукту (X_R) – це відношення кількості (маси) реальноотриманого продукту (G_R) до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси) ($X_{R,max}$). Теоретична кількість продукту розраховується за стехіометричними рівняннями реакції.

$$X_R = G_R / G_{R,max}. \quad (2.3)$$

Рівноважний вихід продукту (X_R^*) – відношення маси продукту, який утворився на момент досягнення стану рівноваги (G_R^*), до максимально можливої (теоретичної) маси продукту ($G_{R,max}$).

$$X_R^* = G_R^* / G_{R,max}. \quad (2.4)$$

Вихід від рівноважного (X_R^m) – відношення маси продукту, що реально утворився (G_R) до маси продукту (G_R^*), який може утворитись на момент досягнення стану рівноваги:

$$X_R^m = G_R / G_R^*. \quad (2.5)$$

Якщо продукт утворюється внаслідок взаємодії двох чи більше реагентів, то можна визначати вихід продукту за кожним із реагентів. У цьому випадку вихід продукту за конкретним реагентом визначається відношенням маси практично отриманого продукту до його теоретично можливої маси, яку можна одержати із цього реагенту.

Для електрохімічних виробництв чи процесів застосовують такий різновид зазначеного вище показника, як вихід за струмом (BC): де відношення маси практично отриманого продукту (G_R) до теоретично можливої маси ($G_{R\text{теор}}$),

$$BC = G_R / G_{R,\text{теор}}. \quad (2.6)$$

Теоретично можливу масу ($G_{R\text{теор}}$) розраховують за законом Фарадея:

$$G_R = E \cdot I \cdot \tau / F, \quad (2.7)$$

де E – еквівалентна маса речовини;

I – сила струму;

τ – час електролізу;

F – стала Фарадея.

Число Фарадея або стала Фарадея – фізична, сталий заряд моля електронів. Входить у співвідношення, що визначає масу речовини, що виділяється на електроді під час електролізу.

Позначається літерою F . Число Фарадея є добутком двох інших фізичних сталих – числа Авогадро N_A і заряду електрона E .

Числове значення сталої дорівнює:

$$F \approx 96\,485,33 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Взаємозв'язок між показниками ХТП (хіміко-технологічного процесу). Розглянемо найпростішу реакцію: $aA \rightarrow rR$. Ступінь перетворення вихідної речовини

$$X_A = \frac{G_A}{G_A}. \quad (2.8)$$

Вихід продукту

$$X_R = \frac{G_A}{G_{R,\text{max}}}. \quad (2.9)$$

Значення G_R та $G_{R,\text{max}}$ розраховуємо за стехіометричним рівнянням:

$$G_{R,\text{max}} = \frac{G_{A0} r M_R}{a M_A} \quad (2.10)$$

$$G_{R,\text{max}} = \frac{G_A r M_R}{a M_A}. \quad (2.11)$$

Оскільки $G_A = G_{A0} X_A$, то

$$G_R = \frac{G_{A0} X_A r_{M_R}}{a M_A}, \quad (2.12)$$

$$G_{R,\max} = \frac{\frac{G_{A0} r_{M_R}}{a M_A}}{\frac{G_A r_{M_R}}{a M_A}} = \frac{G_{A0} r_{M_R}}{a M_A} \cdot \frac{a M_A}{G_{A0} r_{M_R}}. \quad (2.13)$$

Тобто $X_R = X_A$.

Отже, для найпростішої реакції $aA \rightarrow rR$ ступінь перетворення вихідної речовини відповідає виходу продукту.

Селективність – це відношення маси цільового продукту до загальної маси продуктів, отриманих у цьому процесі, або до маси перетвореної сировини за час. Селективність характеризує переважання одного з напрямків процесу, якщо перетворення сировини приводить до утворення декількох продуктів.

Вихід продукту, ступінь перетворення сировини та селективність характеризують глибину протікання хіміко-технологічного процесу; його повноту та спрямованість у бік утворення цільового продукту.

Продуктивність називають кількість цільового продукту або переробленої для його отримання сировини в одиницю часу. Продуктивність може належати до окремого апарата, технологічної лінії, цеху, підприємства в цілому. Максимально можлива продуктивність в умовах цього виробництва називається потужністю. Продуктивність та потужність виражаються в кг/год, т/год, т/рік тощо залежно від виробництва.

Інтенсивність апарата називають його продуктивність, що належить до одиниці величини, яка характеризує розміри робочої частини апарата – наприклад, реакційного об'єму, або площі перетину. Інтенсивність – це критерій ефективності роботи апарата, яка дозволяє порівнювати апарати різної потужності. Одиниці – у $\text{кг}/\text{м}^3$ і $\text{кг}/\text{м}^2$.

Якість продукції. Якістю продукції називають сукупність технічних, експлуатаційних, економічних та інших властивостей, які обумовлюють її придатність для виробничих потреб відповідно до її призначення.

Витратні коефіцієнти. Витратними коефіцієнтами називають кількість сировини або енергії кожного виду, які витрачаються на виробництво одиниці маси або об'єму готової продукції. Одиниці вимірювання – за енергією $\text{кВт год}/\text{т}$, $\text{кВт год}/\text{м}^3$; за сировиною – $\text{кг}/\text{кг}$, $\text{т}/\text{кг}$, $\text{т}/\text{т}$ тощо.

Собівартість продукції – сумарні витрати на отримання одиниці продукцію. Собівартість складається з витрат на сировину, енергію, допоміжні матеріали, капітальні витрати, які розподіляються рівномірно на термін експлуатації обладнання, витрати на заробітну плату. Собівартість має грошове вираження.

Продуктивність праці – кількість продукції, яка виробляється в одиницю часу в перерахунку на одного працівника. Характеризує ефективність виробництва відносно витрат праці.

Експлуатаційні показники визначають вплив відхилень від регламентованих умов і станів, які виникають під час роботи виробництва, на показники процесу, можливість керувати ним.

Надійність характеризується середнім часом безаварійної роботи або кількістю аварійних зупинок обладнання або виробництва в цілому за певний проміжок часу.

Безпечність функціонування – ймовірність порушень, які призводять до нанесення шкоди або збитків обслуговуючому персоналу, обладнанню, навколишньому середовищу, населенню.

Керованість та урегульованість характеризують можливість підтримки процесу на належному рівні.

Соціальні показники – нешкідливість обслуговування, ступінь автоматизації та механізації, екологічна безпека.

Перш ніж стати до конструювання будь-якого апарата, необхідно провести детальний техноекономічний розрахунок всього процесу виробництва або тієї його частини, яка безпосередньо пов'язана з апаратом, який конструюють.

2.3 Матеріальний баланс

Основою будь-якого техноекономічного процесу є два закони: 1) закон збереження маси речовини; 2) закон збереження енергії. На першому з цих законів базується будь-який матеріальний розрахунок.

Закон збереження маси речовини полягає в тому, що у будь-якій замкненій системі маса речовин залишається постійною незалежно від того, яких змін зазнають речовини в цій системі (у замкненій системі сумарна маса всіх речовин зберігається незважаючи на будь-які внутрішні процеси).

Щодо розрахунку матеріального балансу будь-якого процесу виробництва цей закон має таке просте формулювання: маса вихідних продуктів процесу повинна дорівнювати масі його кінцевих продуктів. Отже, коли проводиться матеріальний розрахунок процесу, необхідно враховувати масу кожного компонента, що надходить у цей апарат (прихід) і масу кожного компонента, що виходить з апарату (витрата). Сума приходу компонентів повинна дорівнювати сумі витрат незалежно від складу продукту на вході та виході, тобто незалежно від того, яких змін вони зазнали у цьому апараті.

$$\Sigma G_{\text{вихідні}} = \Sigma G_{\text{кінцеві}}, \quad (2.14)$$

де $\Sigma G_{\text{вихідні}}$ – сума ваг (мас) вихідних продуктів процесу;

$\Sigma G_{\text{кінцеві}}$ – сума ваг (мас) кінцевих продуктів процесу в тих же одиницях вимірювання.

Таким чином, якщо в який-небудь апарат або технологічний вузол надходить G_A кг продукту А, G_B кг продукту В тощо, а в результаті переробки їх виходить G_C кг продукту С, G_D кг продукту Д тощо, а також якщо в

кінцевих продуктах залишається частина початкових продуктів А (G_A' кг), В (G_B' кг) тощо, то повинна зберегтися рівність:

$$G_A + G_B + \dots = G_A' + G_B' + G_C + G_d + \dots + \Delta G, \quad (2.15)$$

де ΔG – виробничі втрати продукту.

Визначення маси вхідних компонентів і отриманих продуктів проводиться окремо для твердої, рідкої і газоподібних фаз згідно з рівнянням:

$$G_r + G_m + G_t = G_r' - G_{ж}' + G_t'. \quad (2.16)$$

Теоретичний матеріальний баланс розраховується на основі стехіометричного рівняння реакції та молекулярної маси компонентів. Практичний матеріальний баланс враховує склад вихідної сировини і готової продукції, надлишок одного з компонентів сировини, ступінь перетворення, втрати сировини і готового продукту тощо.

Із даних матеріального балансу можна знайти витрату сировини і допоміжних матеріалів на задану потужність апарата, цеху, собівартість продукту, виходи продукту, об'єм реакційної зони, кількість реакторів, виробничі втрати.

На основі матеріального балансу складають тепловий баланс, який дозволяє визначити потребу в паливі, величину теплообмінних поверхонь, витрату теплоти або хладагентів. Результати цих підрахунків зазвичай зводять в таблицю матеріального балансу.

Таблиця 2.1 – Таблиця матеріального балансу

Прихід		Витрати	
Стаття приходу	Кількість, кг	Стаття витрат	Кількість, кг
Продукт А	G_A	Продукт А (залишок)	G_A
Продукт В	G_B	Продукт В (залишок)	G_B
		Продукт С	G_C
		Продукт Д	G_d
		Виробничі втрати	ΔG
Разом	G	Разом	G

Розрахунки виконують зазвичай в одиницях маси (кг, т), можна розрахунок проводити в молях. Тільки для газових реакцій, що йдуть без зміни об'єму, в деяких випадках можна обмежитися складання балансу. Матеріальний баланс складається (залежно від умов та завдання) на одиницю (1 кг, 1 кмоль тощо) або на 100 одиниць (100 кг) або на 1 000 одиниць (1 000 кг)

маси основної сировини або продукту. Дуже часто баланс складається на масовий потік в одиницю часу (кг/сек), а інколи на потік, який надходить в апарат в цілому.

Матеріальний баланс має велике практичне значення, оскільки він відображає ступінь досконалості технологічного процесу. Чим він повніше складений, тим, отже, детальніше вивчена технологія: чим менше в балансі різного роду втрат, тим правильніше здійснюється процес виробництва. Навпаки, чим більше в балансі матеріальних втрат, тим менше освоєна технологія і тим більше в ній різного роду несправностей.

Матеріальний баланс є основою регламенту виробництва, дає можливість оцінити правильність організації технологічного процесу, порівняти ефективність його проведення на різних виробництвах, що випускають однойменну продукцію.

Контрольні питання

1. Перерахуйте компоненти хімічного виробництва.
2. Які показники хімічного виробництва належать до технологічних показників?
3. Які показники хімічного виробництва належать до економічних показників?
4. Які показники хімічного виробництва належать до експлуатаційних показників?
5. Які показники хімічного виробництва належать до соціальних показників?
6. Що таке ступінь перетворення?
7. Що таке вихід продукту?
8. На чому ґрунтується побудова матеріального балансу?
9. Яка структура таблиці матеріального балансу?
10. Яке значення матеріального балансу для технологічного процесу?

ТЕМА 3 ГОМОГЕННІ ТА ГЕТЕРОГЕННІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

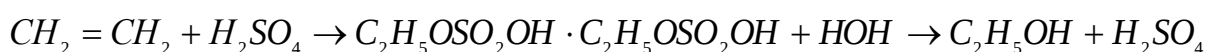
3.1 Гомогенні хіміко-технологічні процеси

Гомогенними називаються процеси, що відбуваються в однорідному середовищі – рідині або газоподібній суміші, в якій поверхні розділення між окремими її частинами або компонентами немає. Гомогенні процеси в промисловості зустрічаються доволі рідко. Справді гомогенну систему отримати важко. Будь-яка речовина містить сліди різних домішок, що знаходяться в іншій фазі. Так, навіть у 1 мл дистильованої води міститься від 20 000 до 30 000 частинок пилу.

У гомогенних процесах реакції відбуваються в об'ємі зазвичай значно швидше ніж у гетерогенних. Здійснення і керування технологічними

гомогенними процесами є значно простішим і легшим, тому багато промислових гетерогенних процесів намагаються перевести в гомогенні.

У промисловості для реалізації гомогенних хіміко-технологічних процесів досить часто здійснюють операції, що передують хімічній взаємодії, а саме: поглинання газів рідинами або конденсацію парів, розчинення або плавлення твердих металів. В обох випадках одержують рідкофазові системи. Внаслідок випарювання рідин або виділення з них у газову фазу корисних компонентів одержують гомогенні газофазові системи. Прикладом процесу, що реалізується як рідкофазовий, може бути одержання етанолу: під час процесу сульфатнокислої гідратації етилену спочатку сульфатна кислота абсорбує етилен, а вже потім гомогенно в рідкій фазі утворюється етилен-сульфатна кислота, яка надалі зазнає гідролізу з виділенням цільового продукту – етанолу:



Гомогенні процеси в газовій фазі широко використовують у технології неорганічних та органічних речовин, наприклад, у виробництві сульфатної, нітратної і хлоридної кислот, хлорування та нітрування органічних сполук тощо. Для реалізації гомогенного газофазового процесу в технології органічних речовин сконденсовану органічну сполуку спочатку випаровують, а потім у газовій фазі здійснюють її взаємодію з певним реагентом: хлором, сірки (IV) оксидом, киснем (повітрям), азоту оксидами тощо.

Гомогенні рідкофазові процеси в промисловості використовують значно частіше. До гомогенних рідкофазових процесів належать реакції нейтралізації і обмінного розкладу в технології мінеральних солей, а в технології органічних речовин – одержання простих і складних ефірів, полімеризація в розчинах і розтопах, лужне топлення бензосульфокислот у виробництві фенолу, окремі стадії сульфатнокислої гідратації етилену у виробництві етилового спирту тощо.

У гомогенному середовищі (газо- та рідкофазовому) багато процесів відбувається за ланцюговим механізмом: окислення, полімеризація, піроліз вуглеводнів, синтез хлороводню тощо.

3.2 Гетерогенні хіміко-технологічні процеси

Гетерогенні ХТП відбуваються на поверхні розділу двох або декількох фаз, у системах «газ – рідина» («Г – Р»), «газ – тверде тіло» («Г – Т»), «рідина – тверде тіло» («Р – Т»), «рідина – рідина» («Р – Р», якщо ці рідини не змішуються), «тверде тіло – тверде тіло» («Т – Т»), «газ – рідина – тверде тіло» («Г – Р – Т») тощо. Порівняно із гомогенними, гетерогенні процеси є значно складнішими, бо ускладнюються перенесенням речовини в об'ємі фаз та через поверхню їхнього розділу. Саме ця остання ознака є загальною для усіх гетерогенних процесів: хімічній взаємодії обов'язково передують перенесення

реагенту в об'ємі однієї фази до поверхні розділу фаз із наступною дифузією в об'ємі іншої фази.

Здатність реагенту (або продукту хімічної реакції) проникати з об'єму однієї фази через поверхню розділу в об'єм іншої залежить від агрегатного стану та фізичних параметрів фаз, які беруть участь у гетерогенному ХТП. Чим менша густина та в'язкість фази, тим інтенсивніше у ній відбуватимуться дифузійні процеси, тобто вона буде «рухливішою». З двох чи декількох фаз найрухливішою буде та, густина і в'язкість якої будуть найменшими. У таких системах, як «Г – Р», «Г – Т», рухливішою фазою буде, очевидно, газова; у системі «Р – Т» – рідина, «Р – Р» – рідина з меншою в'язкістю і, відповідно, меншим поверхневим натягом. У системах «Т – Т» реакції відбуваються лише на поверхні контакту, дифузійних процесів за участі реагентів практично немає, а тому «рухливіша» фаза у цьому випадку відсутня. Взаємодію у системі «Т – Т» вирізняють з-поміж гетерогенних процесів і розглядають як окремий специфічний випадок – топохімічний процес.

У гетерогенних системах компоненти дисперсної фази можуть дифундувати в об'єм іншої (суцільної фази). Внаслідок цього відбувається перенесення реагенту від однієї фази до іншої. Фазу, яка здійснює таке перенесення, називають *передавальною*, а фазу, яка приймає реагент, *приймальною*. Зазвичай передавальну фазу розглядають як «зовнішню», а приймальну як «внутрішню» сферу гетерогенної системи. Така класифікація дозволяє наочно уявити механізм масопереносу та полегшує аналіз процесів у багатофазних реакторах.

Загалом, гетерогенний некаталітичний процес, у якому відбувається реакція, наприклад, $A_g + B_m \rightarrow R_m + S_g$, де (A_g – газоподібний компонент передавальної фази, B_m – твердофазовий компонент приймальної фази) охоплює такі послідовні стадії (рис. 3.1):

- 1) дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні розділу фаз;
- 2) дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази;
- 3) хімічна взаємодія між реагентом із передавальної фази та реагентом приймальної фази;
- 4) дифузія продукту реакції в об'ємі приймальної фази до поверхні розділу фаз;
- 5) дифузія продукту реакції в об'ємі передавальної фази.

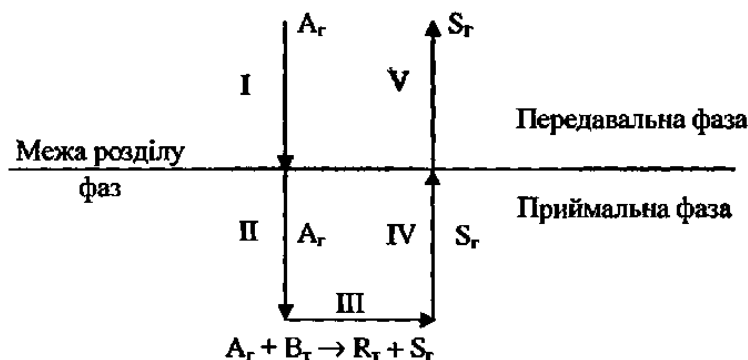
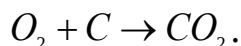


Рисунок 3.1 – Схема гетерогенного процесу

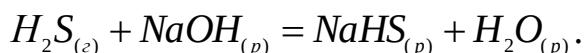
Наведену схему гетерогенного ХТП називають повною, бо вона охоплює всі основні стадії процесу. Такою повною схемою описується, наприклад, горіння вугілля, яке складається з органічної (вуглець) та негорючої мінеральної частини, у середовищі повітря. Кисень дифундує до поверхні частинки вугілля, адсорбується її поверхнею, дифундує в об'єм частинки порами та тріщинками до зустрічі з хімічно активним вуглецем, унаслідок чого відбувається така хімічна реакція:



За реакцією утворюється газоподібний продукт – вуглецю (IV) оксид, який унаслідок різниці парціальних тисків усередині твердої частинки та над нею у газовій фазі, дифундує через шар мінеральної негорючої частини назовні, а потім – в об'єм повітря.

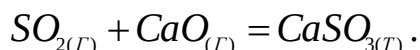
Але далеко не всі гетерогенні процеси є повними, тобто охоплюють усі п'ять зазначених вище стадій. Розглянемо деякі приклади таких неповних гетерогенних ХТП.

Якщо внаслідок хімічної взаємодії утвориться речовина, що за фазовим (агрегатним) станом належить до приймальної фази або розчиняється у ній, то гетерогенний процес може складатись із меншої кількості стадій: чотирьох або, навіть, трьох. Наприклад, у системі «Г – Р» утворюється продукт, розчинний у рідині; він дифундує в рідкому середовищі, але перехід його у газову фазу не відбувається. Зокрема під час поглинання з повітря сірководню водним розчином натрію гідроксиду відбувається така реакція:



Натрію гідрогенсульфід, що утворився, дуже добре розчинний у воді, тому він дифундує лише в розчині, але у повітрі – ні. Отже, такий процес є чотирьохстадійним.

Якщо ж у системі «Г – Т» або «Р – Т» утворюється твердий продукт, який в об'ємі твердої речовини очевидно не дифундує, то гетерогенний процес складається лише з трьох перших стадій. Такий випадок ілюструється таким хіміко-технологічним процесом:



Трапляються також випадки, коли практично немає першої стадії гетерогенного процесу. Це відбувається, якщо передавальна фаза є монокомпонентною і складається лише з реагуючої речовини, а продукт реакції залишається у приймальній фазі. Прикладом такого процесу є стадія карбонізації амонізованого розсолу у виробництві кальцинованої соди:



3.3 Каталітичні хіміко-технологічні процеси

3.3.1 Суть та види каталізу

До промислового використання будь-якої хімічної реакції необхідною вимогою є висока швидкість досягнення великого виходу продукту. Але багато хімічних реакцій, які мають промислове значення і є термодинамічно можливими, практично не відбуваються через величезну енергію активізації. Відомо, що подолати високий енергетичний бар'єр можна значним підвищенням температури. При цьому реакція прискорюється внаслідок збільшення кінетичного руху молекул, тобто зростання ймовірності їх зіткнення і хімічної взаємодії.

Проте якщо підвищення температури є економічно доцільним, що зустрічається дуже рідко, то для більшості процесів здійснити його на практиці неможливо. В оборотних екзотермічних процесах підвищення температури може змістити рівновагу в зворотний бік настільки, що реакція повністю загальмується. Часто підвищення температури призводить до термічного розкладу реагентів або продуктів реакції, зміни їхнього агрегатного стану, прискорення утворення побічних або небажаних продуктів реакції. Крім того, значне підвищення температури обмежується можливостями сучасних конструкційних матеріалів. У всіх цих випадках необхідно застосовувати каталіз.

Каталіз – найефективніший і найраціональніший засіб прискорення хімічних процесів. Каталітичні процеси широко використовуються в промисловості, причому сфера їх застосування прогресивно збільшується: понад 90 % нових виробництв, які впроваджуються в хімічну промисловість, ґрунтуються на каталітичних процесах.

Каталітичні реакції описуються загальними законами термодинаміки і кінетики, проте з каталізаторами ці реакції прискорюються в тисячі і мільйони разів і вимагають значно нижчих температур, що економічно вигідно. Цілу низку технологічних процесів вдалося здійснити лише завдяки застосуванню каталізаторів.

Каталіз застосовується для одержання важливих неорганічних продуктів: водню, аміаку, сульфатної і нітратної кислот тощо. Особливо широке і різноманітне застосування каталізу в технології органічних речовин, насамперед в органічному синтезі, відбулося в процесах окиснення, гідрування, дегідрування, гідратації, дегідратації тощо. За допомогою каталізаторів одержують найважливіші напівпродукти для синтезу полімерів.

Одержання високомолекулярних сполук полімеризацією і поліконденсацією мономерів також здійснюється за участі каталізаторів. На застосуванні каталізаторів ґрунтується багато методів переробки нафтопродуктів: каталітичний крекінг, риформінги, ізомеризація, ароматизація та алкілювання вуглеводнів. Багатьох важливих продуктів взагалі не вдалося б одержати, якби в арсеналі хіміків не було потрібних каталізаторів. Синтетичний каучук та яскраві фарби, мило і маргарин, пластмаси і ліки – в їх появі

величезну роль відіграли прискорювачі хімічних реакцій. За допомогою каталізаторів природні гази переробляються в синтетичні тканини, що виблискують усіма кольорами веселки, а за міцністю не поступаються металам.

Якщо в процесі утворюється декілька продуктів (цільовий і побічний), то максимальний вихід цільового продукту можна одержати, застосовуючи *селективний* каталіз, в якому прискорюється хімічна реакція утворення саме цільового продукту, а на швидкість побічних реакцій каталізатор у цьому випадку не впливає.

Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій під впливом особливих речовин – каталізаторів, які, беручи участь в реакції, не змінюють свого хімічного складу після закінчення реакції.

Каталізаторами можуть бути гази, рідини і тверді речовини. За фазовим складом реагентів і каталізатора каталітичні процеси поділяють на гомогенні, гетерогенні й ферментативні (мікро гетерогенні).

У *гомогенному* каталізі каталізатор і речовини, що реагують між собою, знаходяться в одній фазі – газі або розчині. У *гетерогенному* каталізі реагенти і каталізатор знаходяться у різних фазах. *Ферментативний (мікрогетерогенний)* каталіз відбувається за участі біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), що утворюють колоїдні розчини. Ферментативний каталіз багатьма показниками відрізняється від звичайного каталізу. Ферментативний каталіз відбувається значно швидше. Тоді як на здійснення реакції із застосуванням хімічних каталізаторів потрібні дні, тижні або навіть місяці, біохімічний каталіз забезпечує перебіг цієї реакції за кілька секунд чи навіть часток секунди. Унаслідок ферментативних реакцій, на відміну від безферментних, не утворюються побічні продукти (досягається майже 100 %) й вихід кінцевого продукту. Як приклад ферментативного каталізу можна назвати обмін речовин і перетворення енергії в клітинах живого організму.

Якщо з каталізатором реакції прискорюються, то таке явище називають **позитивним** каталізом. Використовуються також речовини, які сповільнюють або гальмують хімічні реакції – *антикаталізатори* або *інгібітори*. Таке явище називають *негативним* каталізом.

3.3.2 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах

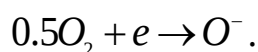
Гетерогенний каталіз застосовується в промисловості значно ширше ніж гомогенний. Більшість гетерогенних каталітичних реакцій – це реакції між газоподібними реагентами за участі твердих каталізаторів. У гетерогенному каталізі, як і в гомогенному, реакція прискорюється внаслідок перебігу новим реакційним шляхом, який вимагає меншої енергії активації. Зміна реакційного шляху відбувається завдяки проміжній хімічній взаємодії реагуючих речовин з каталізатором. У гетерогенному каталізі проміжні сполуки виникають на поверхні каталізатора, не утворюють окремих фаз і не виявляються хімічним аналізом. Ці каталітичні проміжні сполуки мають меншу енергію хімічного зв'язку, ніж молекули в об'ємі, що зумовлює малу міцність цих сполук.

Каталізаторами у гетерогенному каталізі зазвичай слугують метали та їхні оксиди, що добре проводять електричний струм. При цьому найбільшою каталітичною активністю і розмаїттям каталітичної дії володіють метали великих періодів I, VI, VII і VIII груп періодичної системи елементів: *Cu, Ag, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Pt, Pd* тощо. Усі ці метали є перехідними елементами з незавершеною d-оболонкою і володіють певними властивостями, які сприяють їхній каталітичній активності, а саме: змінним ступенем окиснення, схильністю до комплексоутворення, невисокою роботою переходу електронів з одного енергетичного рівня на інший тощо. Особливо високою каталітичною активністю володіють метали, які мають неспарені електрони на зовнішніх s- і d-орбіталях, тому що це є особливо вигідним для поверхневих взаємодій. Окрім того, каталізаторами можуть бути сполуки, які хоча і не мають у своєму складі перехідних елементів, але володіють напівпровідниковими властивостями: цинку оксид, кадмію оксид, цинку сульфід тощо. Діелектрики (ізолятори), які не проводять струм, не можуть бути каталізаторами.

Важливу роль у каталізі відіграють активні центри, тобто ділянки поверхні, які володіють підвищеною активністю і особливими адсорбційними властивостями. Це – геометричні неоднорідності поверхні: піки, кути, ребра кристалів або дефекти поверхні. Активні центри можна розглядати як групи атомів, які найменше зв'язані з поверхнею і знаходяться в найсприятливіших умовах для електронного обміну. Адсорбція реагентів відбувається насамперед на активних центрах і супроводжується переходом електронів у d-оболонку від реагуючої молекули до каталізатора і від каталізатора до реагуючої молекули. Перебіг каталітичних процесів за електронним механізмом тлумачили відомі вчені світу – С. З. Рогинський, Ф. Ф. Волькенштейн, К. Хауффе, Ж. Жермен, Г. Шваб тощо.

Шваб, наприклад, дав наочне розшифрування такого типового каталітично-гетерогенного електронного процесу, як окиснення вуглецю (II) оксиду на твердому каталізаторі – цинку оксиді. Познайомимося з цією схемою.

Кисень, адсорбується активними центрами поверхні каталізатора і притягує з нього електрон. Унаслідок цього утворюється негативно заряджені іони кисню:



Водночас кисень виконує роль приймача (акцептора) електронів.

Аж ось до поверхні каталізатора підходить вуглецю (II) оксид, який теж адсорбується активними центрами поверхні каталізатора і віддає йому електрон, при цьому молекули вуглецю (II) оксиду заряджаються позитивно $CO \rightarrow CO^+ + e^-$. Між адсорбованими на поверхні каталізатора різнойменно зарядженими іонами кисню та CO^+ починається хімічна взаємодія і утворюється вуглецю (IV) оксид $CO^+ + O^- \rightarrow CO_2$.

З наведеної схеми стає зрозумілим, що головна роль у таких процесах належить утворенню заряджених адсорбованих молекул та іонів. Зазначимо, що ефект зарядження поверхні каталізатора під час адсорбції різноманітних газів і парів сьогодні підтверджений експериментально.

Як приклад гетерогенного каталізу в системах «реагенти – гази», «каталізатор – тверда речовина (платина)» можна навести окиснення аміаку у виробництві розведеної нітратної кислоти. Процес починається з активованої адсорбції кисню на активних центрах поверхні каталізатора. До адсорбованих атомів кисню підходять молекули аміаку, утворюються нестійкі проміжні комплекси «реагенти – каталізатор», в яких старі хімічні зв'язки руйнуються, а нові утворюються у вигляді продуктів реакції – NO і H_2O (рис. 3.2).

Якщо ж гетерогенний каталіз відбувається за радикальним механізмом, то внаслідок адсорбції утворюється міцний зв'язок «молекула – кристалічна ґратка», що сприяє дисоціації молекул реагентів на радикали. Вільні радикали, переміщуючись поверхнею каталізатора, утворюють нейтральні молекули продукту, які десорбуються.

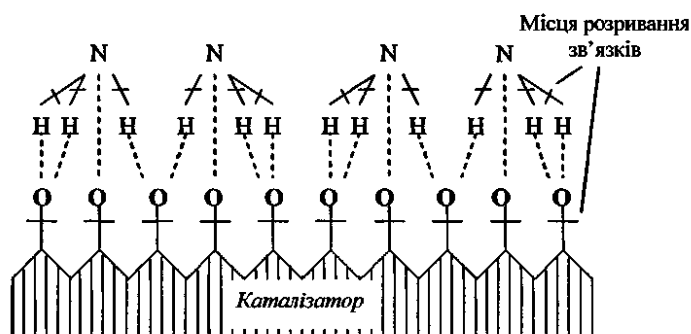


Рисунок 3.2 – Умовна схема окиснення аміаку на поверхні платинового каталізатора (суцільними лініями позначені хімічні зв'язки в молекулах реагентів і адсорбційні зв'язки; пунктирними – утворені зв'язки внаслідок каталізу)

Процес каталізу газоподібних реагентів на твердих каталізаторах складається з таких елементарних стадій:

- 1) дифузія реагуючих речовин із газової фази до поверхні каталізатора;
- 2) дифузія реагентів у поруватих зернах каталізатора;
- 3) активована адсорбція реагентів на активних центрах каталізатора з утворенням проміжних поверхневих сполук – активних комплексів: «реагенти – каталізатор»;
- 4) перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів «продукти реакції – каталізатор» та десорбція продуктів реакції з активних центрів;
- 5) дифузія продуктів у порах зерен каталізатора;
- 6) дифузія продуктів з поверхні каталізатора в об'єм газового потоку.

Загальна швидкість гетерогенного каталітичного процесу залежить від швидкостей окремих його стадій і лімітується найповільнішою з них. Іноді найповільнішою виявляється одна з хімічних взаємодій, а іноді – дифузійні

процеси. Третя і четверта стадії мають хімічний характер і прискорюються насамперед підвищенням температури. Якщо найповільнішими стадіями, що лімітують загальну швидкість процесу, є перша та остання, то процес відбувається у зовнішньодифузійній ділянці та найефективнішим засобом його прискорення слугує перемішування реагуючих фаз.

Процес відбувається в ділянці внутрішньої дифузії, коли найповільнішими стадіями є друга та п'ята. Найефективнішими засобами інтенсифікації процесу в цьому випадку є зменшення розміру зерен і збільшення діаметра пор каталізатора.

Контрольні питання

1. У чому відмінність гомогенних та гетерогенних хіміко-технологічних процесів.
2. Стадії гетерогенного процесу.
3. Наведіть приклади гомогенних та гетерогенних хіміко-технологічних процесів.
4. Каталіз, його види.
5. Які каталізатори застосовуються в хімічній технології?

ТЕМА 4 ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ

4.1 Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС

Одним з основних елементів будь-якої ХТС є хімічний реактор. *Хімічним реактором* (надалі ХР) називається апарат, в якому відбуваються хімічні реакції, що супроводжуються явищами масо- і теплообміну. Типовими є ХР із різними пристроями для перемішування реагентів, промислові печі, контактні апарати тощо. Усі апарати, розташовані до ХР, призначені для підготовки сировини до її хімічної переробки, всі ті, що знаходяться після нього, необхідні для розділення утворених продуктів. Від правильності вибору залежить ефективність усього технологічного процесу.

До ХР висуваються такі вимоги:

1. Максимальна продуктивність та інтенсивність роботи. Продуктивність розраховується як відношення маси (кількості) переробленої сировини або виробленого продукту G за одиницю часу τ

$$\Pi = \frac{G}{\tau}, \quad (4.1)$$

а інтенсивність I – це продуктивність до одиниці об'єму V або площі поперечного перерізу реактора S :

$$I = \frac{G}{\tau V}; \quad (4.2)$$

$$I = \frac{G}{\tau S}. \quad (4.3)$$

Отже, збільшення продуктивності й інтенсивності роботи реактора насамперед можна досягти, зменшивши час перебування реакційної суміші в реакторі, тобто збільшивши швидкість хімічної реакції, що і є одним з найважливіших завдань будь-якої технології.

2. Високий вихід продукту, максимальний ступінь перетворення сировини і найбільша селективність процесу. Ця вимога забезпечується підбором оптимальних параметрів технологічного режиму: температури, тиску, концентрації початкових реагентів та продукції реакції, співвідношення між реагентами. Найбільша селективність для каталітичних процесів досягається вибором високоактивного каталізатора селективної дії.

3. Мінімальні енергетичні витрати на перемішування і переміщення матеріалів через реактор, а також раціональне використання теплоти екзотермічних реакцій і теплоти, яка підводиться в реактор іззовні для нагрівання реагентів до оптимальних температур.

Витрату енергії на перемішування реакційних мас можна скоротити, зменшивши кількість обертів мішалки або швидкості потоків реагентів, але водночас падає швидкість тих хімічних реакцій, які відбуваються в дифузійній області. Отже, в цьому випадку зменшуються інтенсивність роботи реактора і ступінь перетворення реагентів. Скорочення енергетичних витрат на транспортування газів і рідин через реактор залежить від зменшення гідравлічного опору реактора, тобто насамперед спрощення його конструкції. Для найкращого використання теплоти реактор оснащують теплообмінними елементами, але це ускладнює його конструкцію.

4. Легка керованість, усталеність параметрів і безпечність роботи. Ця вимога забезпечується простотою конструкції реактора і малими коливаннями параметрів технологічного режиму, що, зі свого боку, залежить від досконалості вибраної технології. Виконання цієї вимоги створює передумови для повної автоматизації роботи реактора.

5. Низька вартість виготовлення і ремонту реактора. Це досягається простотою конструкції і застосуванням дешевих конструкційних матеріалів: чорних металів, кераміки, пластмас тощо. Потрібно зауважити, що всі ці вимоги до ХР взаємозв'язані і значною мірою суперечливі. Зазвичай не вдається реалізувати процес у реакторі так, щоб задовольнити одночасно всі висунуті до нього вимоги через їх суперечність. У кожному конкретному випадку доводиться порівнювати умови підтримання оптимальних значень основних параметрів процесу: тривалості реакції, температури, тиску, ступеня перемішування реакційної маси тощо з виконанням окремих вимог до ХР, щоб забезпечити найбільш економічно вигідний процес.

4.2 Структурні елементи хімічного реактора

Будь-який ХР складається з таких структурних елементів: реакційного об'єму, в якому власне і відбуваються хімічні реакції; пристроїв для додавання і виведення матеріальних та енергетичних потоків; пристроїв для змішування і розподілу реагентів та перемішування реакційної маси; теплообмінні елементи

для відведення теплоти екзотермічних реакцій і підведення теплоти для здійснення ендотермічних реакцій. На рисунку 4.1 показано найважливіші структурні елементи типового ХР на прикладі простого і досить розповсюдженого в хімічній промисловості реактора з механічною мішалкою і теплообмінною оболонкою.

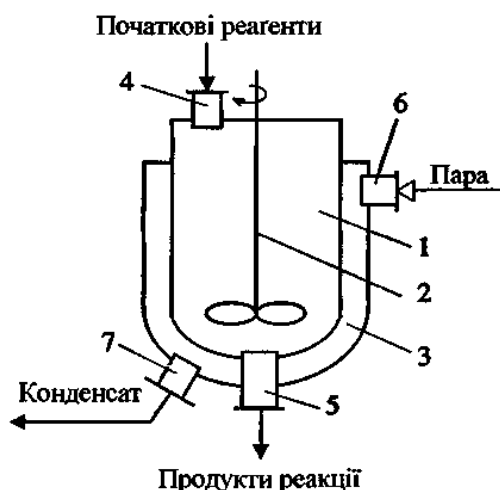


Рисунок 4.1 – Структурні елементи реактора: 1 – реакційний об'єм; 2 – пристрій для перемішування – механічна пропелерна мішалка; 4, 6 – пристрої для додавання потоків (5 – штуцер для виведення продуктів реакції; 7 – штуцер для виведення конденсату водяної пари)

4.3 Класифікація хімічних реакторів

Хімічні реактори класифікують на підставі таких основних ознак:

- 1) за схемою руху потоків через реактор – реактори з проточним, протиточним і перехресним рухом;
- 2) за структурою перемішування потоків у реакційній зоні – реактори повного (ідеального) змішування і реактори ідеального витіснення;
- 3) за тепловим режимом – реактори адіабатичні, ізотермічні і політермічні;
- 4) за характером перебігу процесу в часі – реактори періодичної, напівперіодичної і безперервної дії;
- 5) за усталеністю параметрів роботи реактора в часі або в кожній точці його об'єму – реактори стаціонарні (з усталеним режимом) і нестаціонарні (з неусталеним режимом).

4.4 Промислові хімічні реактори для здійснення гомогенних процесів

Реактори для гомогенних процесів переважно належать до типової хімічної апаратури, що серійно випускається на машинобудівних підприємствах. Легкість перемішування компонентів гомогенних систем спрощує конструкцію реакторів для здійснення цих процесів.

Усі промислові апарати за характером роботи не відповідають повністю ні реакторам ідеального витіснення, ні реакторам ідеального (повного) змішування.

Рушійна сила процесу в реальних реакторах є меншою, ніж у модельних реакторах ідеального витіснення, а перемішування в них необхідне для змішування реагентів та усунення місцевого перегрівання реакційної суміші. Конструкції реакторів залежать від характеру середовища (газ, рідина), параметрів здійснення процесу і властивостей сполук, що беруть участь в реакціях.

Для газозафазових гомогенних процесів переважно використовують камерні і трубчасті реактори. Змішування газів здійснюють у порівняно простих пристроях: соплах, ежекторах, відцентрових лабіринтних і каскадних змішувачах, змішувачах з відбійними переділками тощо.

Камерні реактори – це циліндричні порожнисті апарати, всередині футеровані термостійкою або кислотійкою керамікою (рис. 4.2). Змішувальні пристрої та пальники у цих реакторах виготовляють із легованих сталей або спеціальних металів (наприклад, для змішування водню та хлору в синтезі HCl ежектор виготовляється з танталу). Для інтенсифікації процесів і вирівнювання температурного поля в реакторі часто використовують переділки, кільцеву насадку, тенденційне подавання газової суміші тощо. Так, для ефективного спалювання сірки її спочатку випаровують, пари сірки змішують з повітрям, реакцію здійснюють в об'ємі (рис. 4.3) з переділками, які необхідні для подовження шляху реагентів, тобто для збільшення часу перебування реагентів у апараті. Для хлорування метану (рис. 4.4) використовують реактор, верхня частина якого заповнена насадкою з фарфорових кілець, що забезпечує рівномірний перебіг реакції. Усе ширше використовують тангенціальне подавання суміші газів у порожнисті колонні апарати (рис. 4.5). Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти для спалювання рідкої сірки використовують більш інтенсивні циклонні печі, реакційний простір яких розділений однією або двома переділками.

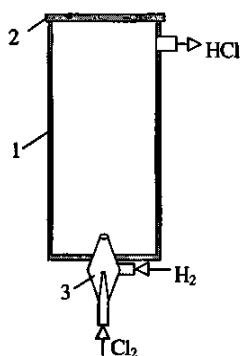


Рисунок 4.2 – Схема реактора з ежекторними змішуваннями реагентів:
1 – футерований корпус; 2 – кришка реактора; 3 – ежектор

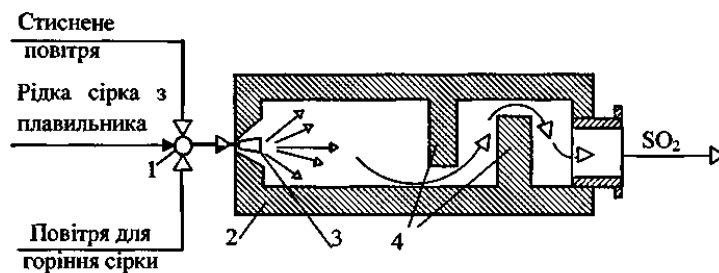


Рисунок 4.3 – Схема камерної печі з переділками: 1 – змішувач; 2 – корпус;
3 – форсунка; 4 – переділки

За гідродинамічним режимом камерні порожнисті реактори (рис. 4.3), реактори з переділками та з насадкою наближаються до реакторів ідеального витіснення (РІВ), за тепловим режимом – це поліметричні реактори, за рухом потоків – проточні. Циклонні камерні реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – ізотермічні, за рухом потоків – проточні.

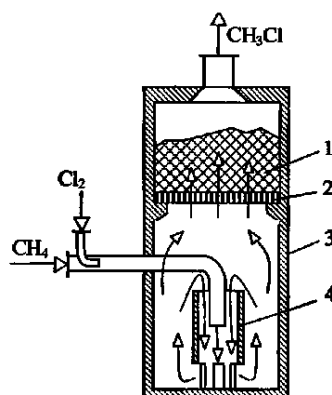


Рисунок 4.4 – Схема реактора для хлорування метану: 1 – насадка;
2 – колишникові ґрати; 3 – корпус; 4 – пристрій для циркуляції газу

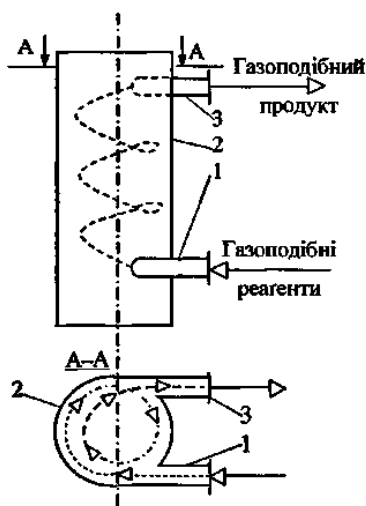


Рисунок 4.5 – Колонний порожнистий реактор із тангенціальним додаванням реагентів: 1 – штуцер для подавання реагентів; 2 – корпус;
3 – штуцер для виведення продуктів

Трубчасті реактори за конструкційними особливостями поділяють на два типи: «кожух трубний – теплообмінник» і «труба в трубі».

У трубчастому реакторі типу «кожух трубний – теплообмінник» (рис. 4.6) газофазові реагенти подаються трубним, а теплоносієм – між трубним простором (рис. 4.7).

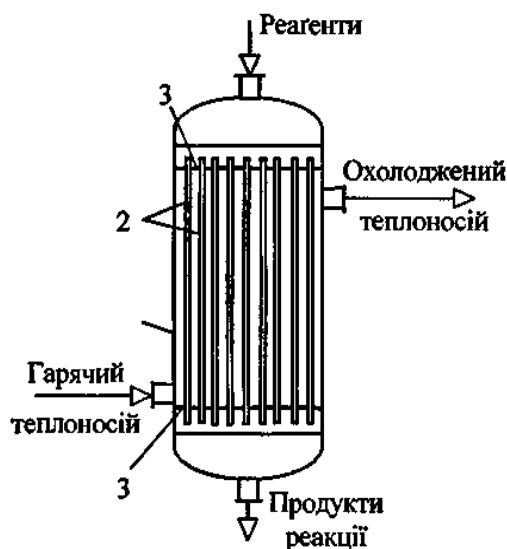


Рисунок 4.6– Трубчастий реактор типу «кожух трубний – теплообмінник»:
1 – корпус; 2 – труби; 3 – трубні грати

Реактори типу «труба в трубі» (рис. 4.6) зазвичай використовують для реакцій, що відбуваються з великим тепловим ефектом. Кількість труб, розміщених послідовно і з'єднаних колінами, може сягати 15-ти і більше – разом вони утворюють секцію.

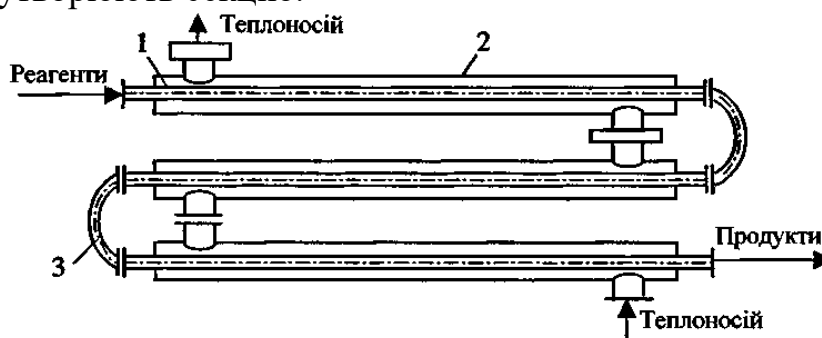


Рисунок 4.7– Схема реактора типу «труба в трубі»:
1 – внутрішня реакційна труба; 2 – зовнішня труба-оболонка

У реакторах великої потужності встановлюють десятки секцій, які об'єднують колекторами.

Трубчасті реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – переважно політермічні, за рухом потоків – зазвичай прямоточні.

Для рідкофазових гомогенних процесів використовують реактори з перемішувальними пристроями, камерні, трубчасті, багатосекційні реактори, автоклави (апарати, що працюють під тиском).

Більшість реакторів із перемішувальними пристроями – це циліндричні порожнисті апарати, перемішування в яких здійснюється механічними мішалками (рис. 4.8) чи пневматично або за допомогою струменево-ежекторного пристрою.

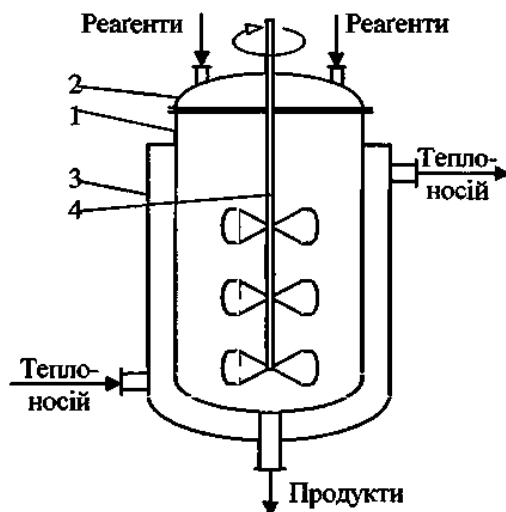


Рисунок 4.8 – Схема реактора перемішування:

1 – корпус; 2 – кришка; 3 – теплообмінна оболонка; 4 – мішалка

Вид мішалки, яку застосовують для перемішування певного реакційного середовища, залежить від його густини і в'язкості, а також розмірів апарата. До найпоширеніших видів механічних мішалок належать пропелерні, лопатеві, рамні, якірні, турбінні тощо. Значно рідше застосовують мішалки шнекового типу.

У реакторах з пневматичним перемішуванням воно здійснюється внаслідок барботування через шар рідини повітря або іншого газу (рис. 4.9), що подається через перфорований барботер.

Струменево-ежекторне перемішування здійснюється так: у внутрішню трубку ежектора меншого діаметра (дифузор) подають суміш реагентів, яка, виходячи з нього, створює потужний циркулюючий струмінь (рис. 4.10). Інтенсифікація процесу в цьому випадку досягається як внаслідок інтенсивного перемішування реагентів, так і внаслідок їхньої циркуляції в реакційному об'ємі.

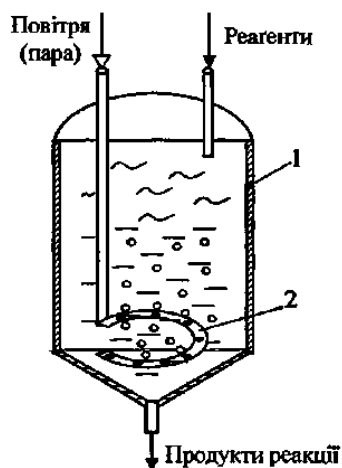


Рисунок 4.9 – Схема реактора з пневматичним перемішуванням:
1 – корпус; 2 – перфорований барботер

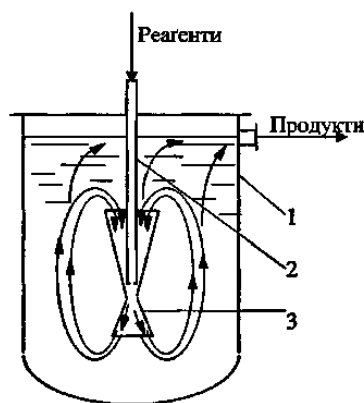


Рисунок 4.10 – Схема реактора зі струменево-ежекторним перемішуванням:
1 – корпус; 2 – центральна труба для введення реагентів; 3 – ежектор

4.5 Промислові хімічні реактори для здійснення гетерогенних процесів

4.5.1 Реактори для здійснення гетерогенних процесів у системі «газ – рідина»

Для здійснення гетерогенних процесів у системі «Г – Р» використовують типові обладнання, в якому відбуваються не тільки хімічні, але й фізичні масообмінні (абсорбція й десорбція, випаровування, дистиляція та ректифікація, промивання газів тощо) та теплообмінні процеси.

Залежно від конструкції, режиму руху та методів організації контакту газової та рідкої фаз, тобто способів збільшення площі поверхні рідкої фази, розрізняють *колонні, пінні та трубчасті* реактори.

Колонні реактори поділяються на *плівкові* (насадкові, трубчасті та пластинчаті), *барботажні* (з ситоподібними або ковпачковими тарілками), з *розпилюванням рідини* (порожниста колона, циклонний скрублер, реактор з

розпиленням рідини типу «труба Вентурі» тощо). За режимом руху фаз ці реактори можуть бути проточними, протиточними та з перехресним рухом фаз.

У колонних плівкових реакторах контакт фаз відбувається на поверхні насадки (рис. 4.10, а), якою рідина стікає тонкою плівкою. *Плівковий реактор* – це циліндрична колона, в нижній частині якої розміщена опорна тарілка (колосник). На ній насипом (навалом) або впорядкованими рядами вкладають насадку, що зрошується рідиною, яка подається зверху через спеціальні зрошувальні пристрої. За гідродинамічним режимом ці реактори наближаються до РІВ, працюють переважно у протитечійному режимі, за тепловим режимом роботи – адіабатичні.

Насадки повинні відповідати таким вимогам: мала насипна маса, велика питома площа поверхні, великий вільний об'єм, низький гідравлічний опір, добре змочування та рівномірність розподілу рідини, висока механічна міцність і корозійна стійкість у різних хімічних середовищах. Універсальних насадок, які відповідали б усім зазначеним вимогам, не існує, тому під час їх вибору керуються конкретними умовами роботи реактора. У промисловості переважно використовують насадки різної форми, а саме: кільцеву (переважно кільця Рашига), сідла, хордову тощо.

Насадкові колони дуже широко використовують для абсорбційно-десорбційних процесів, зокрема у виробництві сульфатної, нітратної кислот, переробленні коксового газу, в процесах органічного синтезу тощо.

До плівкових колонних реакторів належать також *реактори з листовою насадкою і трубками* (рис. 4.11, б).

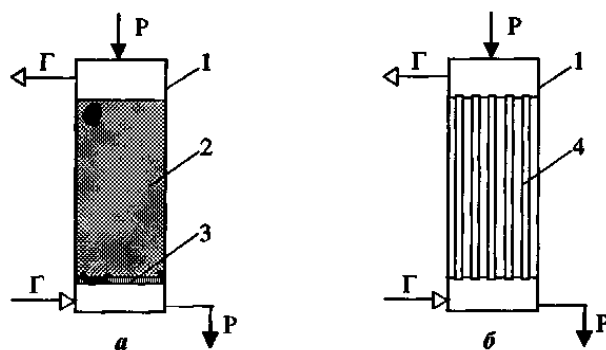


Рисунок 4.11 – Плівкові колонні реактори:

а – з насадкою; б – з трубками; 1 – корпус; 2 – насадка; 3 – грати; 4 – трубки

У цих реакторах розвиток поверхні контакту газової та рідкої фаз здійснюється розподілом рідини поверхнею пластин або труб (внутрішньою), яка тонкою плівкою стікає донизу протиточно (рідше – проточно) до руху газу. За гідродинамічним режимом ці апарати наближуються до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні або (рідше) ізотермічні.

Колонні плівкові листові та трубчасті реактори в промисловості використовуються значно рідше ніж насадкові.

Переваги колонних плівкових реакторів конструктивно прості, надійні в роботі, легко керовані, мають стійкі режими роботи, невеликі енерговитрати за газом.

Недоліки колонних плівкових реакторів: порівняно невисока інтенсивність роботи, значні витрати енергії за рідиною, велика витрата металу на їх виготовлення, громіздкість, труднощі з відведенням теплоти.

Принцип роботи *барботажних* реакторів полягає в барботажі газу через шар рідини та диспергуванні бульбашок у цьому шарі. Поверхня масообміну в барботажних апаратах, де рідина є однорідним середовищем, а газ – дисперсною фазою, еквівалентна сумарній поверхні бульбашок газу. Залежно від способу створення міжфазної поверхні (поверхні масообміну) барботажні реактори поділяються на *апарати із суцільним барботажним шаром, тарілчастого типу, з плаваючою рухомою насадкою та з механічним перемішуванням рідини.*

Реактори із суцільним барботажним шаром (рис. 4.12, а) – це порожнисті циліндричні апарати, у нижній частині яких знаходиться перфорована тарілка (грати), що слугує для розподілу потоку газу на окремі струмені чи бульбашки. На тарілці знаходиться шар рідини, через який барботує газ – при цьому утворюється суцільний барботажний шар.

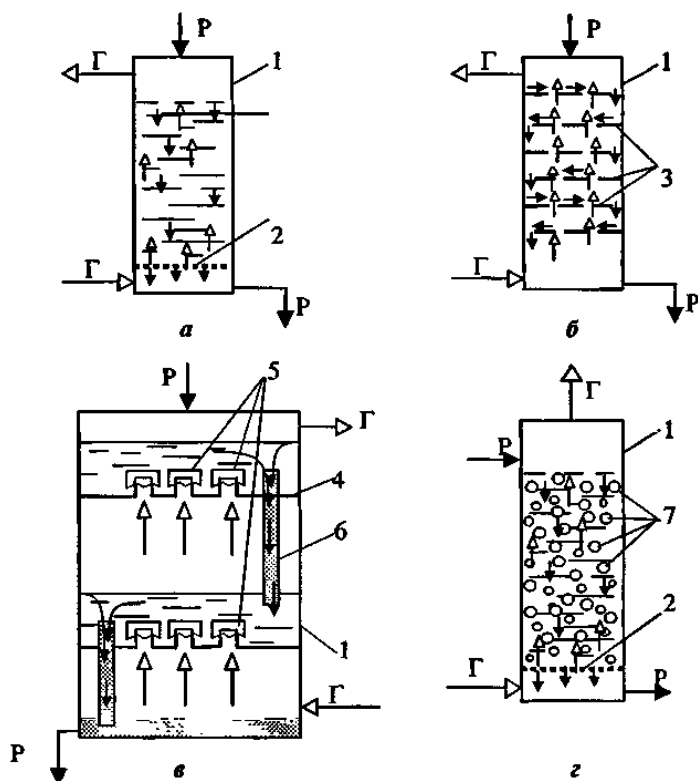


Рисунок 4.12 – Барботажні реактори:

а – із суцільним барботажним шаром; б – тарілковий із ситоподібними тарілками; в – тарілковий із ковпачковими тарілками; г – із плаваючою насадкою; 1 – корпус; 2 – грати (перфорована тарілка); 3 – ситоподібні тарілки; 4 – тарілка; 5 – ковпачки; 6 – переливний пристрій; 7 – плаваюча насадка

Недоліком таких реакторів є порівняно невисока швидкість руху газу (0,3– 0,4 м/с) і наявність поздовжнього перемішування рідини, що зменшує інтенсивність масопередачі.

Значно вищі інтенсивність роботи та селективність процесу мають *тарілчасті апарати* (рис. 4.12, б, в). За допомогою тарілок досягається збільшення площі контакту газової та рідкої фаз. Залежно від конструкції тарілок і швидкості проходження газу через шар рідини розрізняють тригідродинамічні режими роботи барботажних апаратів: бульбашковий, пінний і струменевий (цівковий). Кожен із цих режимів відрізняється структурою барботажного шару, від якої залежить поверхня масопередачі, гідравлічний опір шару та масообмінні характеристики апарата.

За способом організації відносного руху газу і рідини розрізняють тарілки з перехресним (ковпачкові, ситоподібні, клапанні, зі S-подібними елементами і ковпачково-ситоподібні тарілки), прямоточним (тарілки струминні, лускуваті, пластинчаті та з відбійними елементами) і протиточним (провальні тарілки) рухом фаз.

У нижній частині *реактора з плаваючою (рухомою) насадкою* (рис. 4.12, г) встановлено перфоровану тарілку з розміщеною на ній насадкою, яка внаслідок висхідного руху потоку розчину набуває плавучості. Як насадку використовують порожнисті або суцільні кулі, а також укорочені кільця Рашіга, напівкільця, ребристу насадку, кубики, піраміди, диски, воланчики, напівсфери тощо. Насадку виготовляють із полімерних матеріалів, гуми, легких металів і сплавів. Найефективнішою є кульова насадка з полімерних матеріалів, що легко переходить у завислий стан. Зазвичай у таких апаратах над шаром насадки встановлюють грати для запобігання винесення насадки.

Перевагою апаратів цього типу є висока інтенсивність за помірного гідравлічного опору.

Барботажні реактори з механічним перемішуванням рідини конструктивно є аналогічними до реакторів для здійснення гомогенних рідкофазових процесів.

Серед недоліків цих реакторів необхідно зазначити підвищене бризковинесення і стирання насадки.

Принцип роботи *реакторів із розпилюванням рідкої фази* полягає у диспергуванні рідини в потоці газу. У цьому випадку суцільною фазою є газовий потік, а дисперсною – рідина. Поверхня масообміну дорівнює сумарній поверхні крапель, що утворюються внаслідок розбрискування рідини.

За способом створення міжфазної поверхні реактори з розпиленням поділяють на форсункові, швидкісні прямоточні та механічні.

У реакторах з форсунковими розпилювачами міжфазна поверхня формується внаслідок розпилення рідини в реакційному об'ємі форсунками (рис. 4.13).

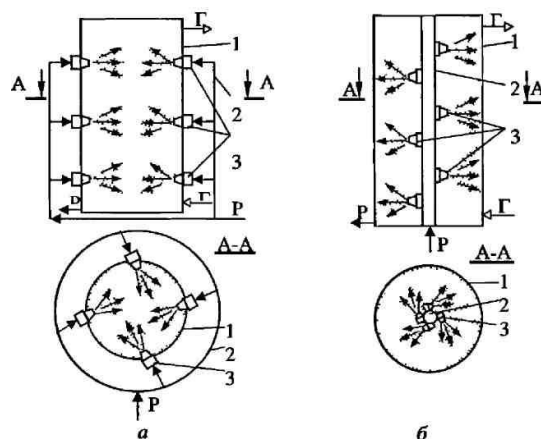


Рисунок 4.13 – Реактори з розпиленням рідини з різним розташуванням форсунок: а – на внутрішній поверхні корпусу; б – на центральному колекторі;
1 – корпус; 2 – колектор; 3 – форсунки

Встановлення форсунок у реакторі й напрям факелу розпилювання може бути найрізноманітнішим: рух фаз може бути перехресним, прямо- або протиточним із радіальним, тангенціальним або осьовим додаванням газу в апарат. Гідродинамічний режим роботи таких апаратів наближається до РІВ за газом і РІЗ за рідиною, тепловий режим – переважно адіабатичний.

4.5.2 Промислові реактори для системи «газ – тверда речовина»

Типовими технологічними процесами за участі газоподібних і твердих реагентів (система «Г – Т») є адсорбція газів твердими сорбентами і десорбція, сублімація і конденсація парів твердих речовин, піроліз твердого палива, різні види випалювання твердих матеріалів тощо. Найхарактернішими для системи «Г – Т» є різні види процесів твердих матеріалів.

Під час випалювання твердих матеріалів можуть відбуватись найрізноманітніші процеси, наприклад, сублімація, піроліз, окиснення, відновлення, термічна дисоціація, кальцинація тощо. Процеси можуть відбуватись у твердій фазі, на поверхні розділу твердої і газової фаз або, навіть, у газовій фазі. Під час випалювання деколи відбувається плавлення (топлення) твердого матеріалу, внаслідок чого з'являється рідка фаза, яка також може взаємодіяти з іншими компонентами гетерогенної системи.

Газова фаза, що утворюється в процесах піролізу і випалювання твердих матеріалів, слугує не тільки реагентом, але теплоносієм (під час півкоксування, кальцинації тощо) або, навпаки, охолоджувальним агентом – для охолодження продуктів випалювання (випалювання сульфідів металів у виробництві сульфатної кислоти, кольоровій металургії, у разі газифікації палива, у виробництві матеріалів тощо).

Переважає більшість некаталітичних процесів у системі «Г – Т» відбувається за високих температур, тому відповідні хімічні реактори мають загальну назву – печі.

Теплота в печі підводиться внаслідок: 1) згорання палива; 2) перебігу екзотермічних реакцій; 3) перетворення електричної енергії на теплову.

Особливістю промислових печей є поєднання в одному агрегаті і хімічного реактора (здійснення основного виробничого процесу), і енергетичного пристрою (виділення і використання теплоти).

Тому до сучасних промислових печей висуваються такі вимоги:

- 1) висока продуктивність;
- 2) забезпечення якомога інтенсивнішої теплопередачі від джерела енергії до матеріалу, виробу, або реакційної суміші;
- 3) якомога вищий коефіцієнт використання теплоти;
- 4) максимальний вихід продукту з високою якістю;
- 5) простота, механічна міцність і термічна стійкість конструкції;
- 6) стабільність технологічного режиму;
- 7) механізація та автоматизація роботи печі.

Промислові печі класифікують за такими ознаками: *джерелом теплової енергії; способом нагрівання; технологічним призначенням; способом завантаження* тощо.

За джерелом теплової енергії розрізняють:

- 1) паливні печі, в яких теплота виділяється внаслідок згорання палива;
- 2) електричні печі, в яких електрична енергія перетворюється на теплову;
- 3) печі, в яких необхідна температура досягається внаслідок теплоти екзотермічної реакції, що відбувається в апараті.

За способом нагрівання розрізняють:

- 1) печі прямого нагрівання;
- 2) печі непрямого нагрівання, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається через стінку (наприклад, печі півкоксування і коксування із зовнішнім обігрівом, реторні, тигельні, муфельні та трубчасті печі).

Печі прямого нагрівання, за свого боку, поділяють на:

а) печі, в яких джерело теплової енергії безпосередньо контактує з матеріалом (цементні печі, печі кальцинації у виробництві глинозему, електродугові печі);

б) печі, в яких теплова енергія виділяється безпосередньо в матеріалі, що нагрівається (наприклад, шахтні печі, в яких випалюється шихта з паливом, під час випалювання колчедану, термоокиснювальному піролізі метану);

в) печі, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається, гарячим повітрям або топковими газами;

г) печі, в яких основна частина теплової енергії надходить внаслідок випромінювання розжареними твердими тілами (тунельні печі, печі відбиття).

За технологічним призначенням розрізняють печі для виділення вологи з твердих матеріалів, які називають сушарками; печі нагрівання – апарати для нагрівання матеріалу без зміни їхнього агрегатного стану (термічне оброблення металів, відпалювання скла); плавильні печі для розтоплення матеріалу (електропечі, вагранки); випалювальні печі для випалювання мінеральної сировини і виробів із неї (випалювання колчедану, вапняку, кераміки); печі піролізу для термічного перероблення палива без доступу повітря тощо.

Печі, призначені для здійснення хіміко-технологічних процесів, класифікують за конструктивними особливостями і перемішування реагентів на: *шахтні, поличкові, з розпиленням твердого матеріалу, печі киплячого шару.*

Шахтні печі – це паливні печі прямого нагрівання. Виділення теплоти відбувається в самому матеріалі, що нагрівається внаслідок окиснення твердого палива (коксу), яке входить до складу шихти – суміші твердої сировини та палива. Робочий простір шахтних печей витягнутий вздовж вертикальної осі і утворює реакційний об'єм круглого або прямокутного перерізу (рис. 4.14).

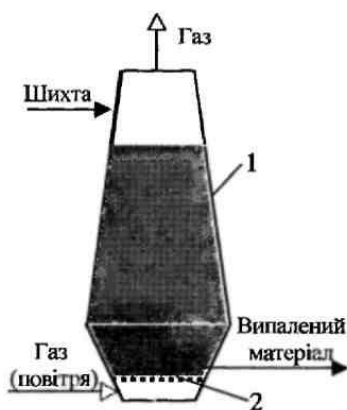


Рисунок 4.14 – Шахна піч: 1 – корпус; 2 – колосник

Шахта заповнена шихтою, яка утворює високий фільтрувальний шар. Твердий матеріал повільно рухається вниз протитечією до газів, що реагують з твердим матеріалом на поверхні та в його порах. Обидві фази рухаються в режимі до ідеального витіснення. Шахтні печі дуже розповсюджені в промисловості і використовуються для виплавлення чавуну, випалювання вапняку і сульфідних руд, газифікації твердого палива, півкоксування вугілля та торфу тощо. Працюють шахтні печі в політермічному режимі. Вони мають великі розміри і велику продуктивність, порівняно прості конструктивно і легкі в обслуговуванні. Працюють безперервно, повністю механізовані і значною

мірою автоматизовані. Інтенсифікація тепло- і масообміну в шахтних печах досягають використанням протитечії реагентів (матеріалу, що обпалюють, і газів), високою швидкістю дуття (подачі газового потоку), збагаченням дуття киснем. Для інтенсифікації процесу твердофазову сировину попередньо збагачують або використовують поруватий твердий матеріал.

Механічні полицкові печі належать до печей прямого нагрівання, теплота виділяється внаслідок екзотермічних реакцій або підводиться з гарячим повітрям чи топковими газами. У цих печах перемішування реагентів, розвиток і оновлення реакційної поверхні подрібненого твердого матеріалу здійснюється механічними мішалками, які переміщують і перекидають твердий матеріал на полицях печі (рис. 4.15).

Тверда подрібнена сировина через пристрій для завантаження подається на верхню полицю. Внаслідок обертання механічної мішалки, яка складається із вала (3), до якого прикріплено скребки (4) із зубцями (5), твердий матеріал прямує полицею. Зубці орієнтовано так, що на верхній (першій) і всіх непарних за рахунком полицях сировина переміщується від периферії до центра, де розміщені пересипні отвори. Через них сировина пересипається на полиці, розташовані нижче – парні за рахунком. На цих полицях сировина переміщується, навпаки, від центру до периферії, де також облаштовано пересипні отвори. На кожній із полиць сировина переміщується за траєкторією, яка відповідає плоскій спіралі. Отже, час перебування сировини та площа поверхні контакту фаз, навіть на одній полиці, є значними, що загалом забезпечує високий ступінь випалювання (перетворення) твердофазового матеріалу.

Механічні полицкові печі працюють за принципом протитечії, за газовою фазою вони наближаються до РІВ, за тепловим режимом – політермічні.

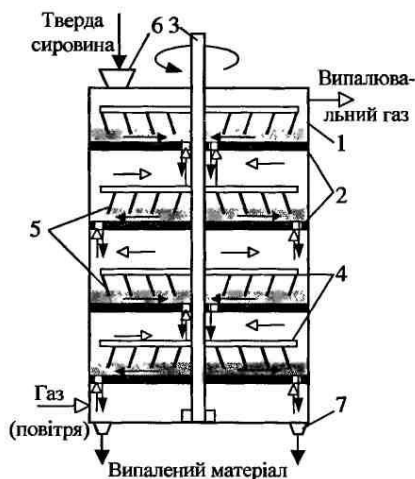


Рисунок 4.15 – Механічна полицкова піч: 1 – корпус; 2 – полиця; 3 – вал;
4 – скребки; 5 – зубці; 6 – пристрій для завантаження сировини;
7 – пристрій для вивантаження прожареного матеріалу

Механічні поличкові печі використовують для випалювання колчедану та інших сульфідних руд у кольоровій металургії, одержання магнію оксиду із магнію гідроксиду і карбонату, прожарювання фосфатів з одержанням натрію триполіфосфату тощо. Ці печі є складними за конструкцією порівняно з іншими печами і мають низьку інтенсивність, хоча вони характеризуються усталеністю технологічного режиму і надійністю в роботі.

Печі пилеподібного випалювання (ППВ) (рис. 4.16) належать до печей прямого нагрівання, в яких використовується теплота екзотермічних реакцій.

У цих печах тонкоподрібнений матеріал, що випалюється, розпилюється форсунками в реакційному об'ємі. Площа поверхні взаємодії твердого матеріалу з газом набагато більша, ніж у печах інших типів. ППВ – це сталевий циліндричний апарат, футерований шамотною (вогнетривкою) цеглою з форсунками (соплом) для розпилення матеріалу, штуцерами для додавання і виведення газу (повітря) і твердого залишку. Сухий подрібнений матеріал з первинним повітрям вдувається через форсунку всередину розжареної печі. Під напором струменя повітря пилеподібний матеріал підіймається у верхню частину печі, попередньо змішуючись із вторинним повітрям, яке вдувається в піч для повнішого випалювання твердофазової сировини. Процес триває всього декілька секунд. Внаслідок значної екзотермічності процесів, що відбуваються у зоні випалювання, частинки твердого матеріалу сплавляються. Для того, щоб уникнути налипання розплавленого матеріалу на кришці печі розташовано екранні охолоджувальні труби, через які протікає вода. Випалений матеріал падає донизу і виводиться з печі через нижній штуцер.

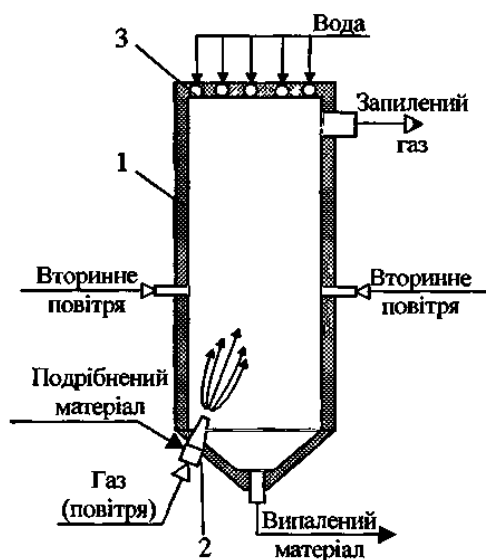


Рисунок 4.16 – Піч пилеподібного випалювання: 1 – корпус; 2 – форсунки;
3 – екрануючі охолоджувальні труби

За характером перемішування ППВ наближується до РІЗ за обидвома фазами, перемішування реагентів здійснюється прямоточно, температурний режим – ізотермічний. Такі печі використовують, наприклад, для випалювання сульфідів металів.

Печі пилеподібного випалювання прості за конструкцією, але характеризуються високим пилевинесенням і нестійкою роботою, а твердий матеріал, який подається у піч, повинен бути сухим, тонкоподрібненим і монодисперсним.

У печах киплячого шару (КШ) (рис. 4.17) частинки подрібненого матеріалу безперервно подаються на колосник, під який вдувається повітря або топкові гази зі швидкістю, яка дає змогу утворити псевдозріджений шар.

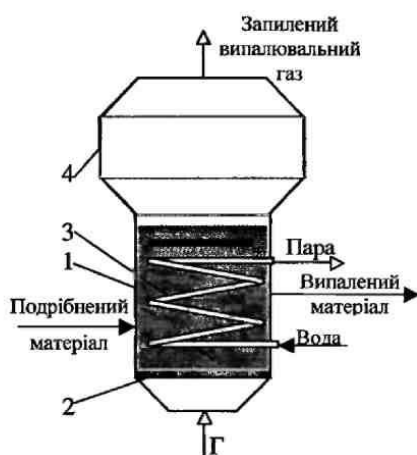


Рисунок 4.17 – Піч киплячого шару: 1 – корпус; 2 – колосник;
3 – теплообмінник; 4 – сепараційний простір

У печах КШ поверхня твердих частинок (еквівалентна поверхні контакту фаз) повністю омивається газом, тобто максимально бере участь у процесі. Велика турбулентність двофазового середовища і мінімальний дифузійний опір підвищує коефіцієнти тепло- і масопередачі в реакційній системі. Завдяки перехресному рухові реагентів в таких печах забезпечується висока рушійна сила процесу, внаслідок чого швидкість перебігу процесу є максимальною. Час контактування в печах КШ дорівнює декілька секунд, тоді як у механічних печах він вимірюється годинами. Печі КШ інтенсивніші від механічних поличкових у 10 разів і в 1,5–2 рази – від ППВ.

Піч КШ працює у режимі РІЗ як ізотермічний реактор – для цього в зоні киплячого шару розміщують змійовики з охолоджувальною водою або парові труби котла – утилізатора. З метою інтенсифікації роботи розроблено конструкції печей, які комбінуються з циклонами. У таких печах швидкість газу вища від швидкості винесення частинок, але винесені частинки вловлюються в циклоні і повертаються в шар. Ці печі мають найвищу інтенсивність роботи.

Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного гару (до 200 г/м³).

Печі КШ широко використовують у промисловості, зокрема для випалювання колчедану, сульфід руд кольорових металів, вапняку, спалювання і газифікації твердого палива, розкладу мірабіліту $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ тощо.

Контрольні питання

1. Вимоги до хімічного реактора.
2. Структурні елементи реактора.
3. Класифікація хімічних реакторів.
4. Камерні і трубчасті реактори, їх особливості.
5. Реактори типу «труба в трубі».
6. Реактори з пневматичним перемішуванням.
7. Як можна здійснити перемішування реагентів у хімічних реакторах?
8. Дайте характеристику реакторам для здійснення гетерогенних процесів у системі «газ – рідина».
9. Особливості промислових реакторів для системи «газ – тверда речовина».
10. Печі та їхні види.

ТЕМА 5 СИРОВИННА БАЗА ВИРОБНИЦТВА

Класифікація і характеристики сировини. Принципи збагачення та розділення сировини. Збагачення та розділення твердофазної сировини. Методи розділення рідкофазової сировини та розділення рідин. Розділення газофазових сумішей.

5.1 Класифікація і характеристики сировини

Незважаючи на величезну різноманітність видів сировини її можна розділити за певними ознаками: *находженням, запасами, хімічним складом, агрегатним станом, генезисом.*

За походженням сировину поділяють на *мінеральну, рослинну і тваринну, повітря та воду.* Коротко охарактеризуємо кожен із видів сировини.

Мінеральна сировина – це корисні копалини, які видобувають із земних надр. Зі свого боку, мінеральна сировина поділяється на *рудну, нерудну, горючу.*

Рудна мінеральна сировина – це гірські породи, з яких економічно вигідно одержувати метали та деякі неметали у технічно чистому вигляді. Металовмісна мінеральна сировина складається з природних мінералів (переважно це оксиди та сульфід металів або самородні чисті та супутньої (пустої) породи.

До складу деяких руд входять сполуки декількох металів. Такі руди називають поліметалічними, наприклад: мідно-нікелеві, свинцево-цинкові, свинцево-молібденові, вольфрам-молібденові тощо. До рудної мінеральної сировини належать також деякі такі її види, які як головний компонент містять неметал. Наприклад, сірчана руда, що складається з вільної сірки та пустої породи.

Нерудна мінеральна сировина – це гірські породи, які використовуються для виробництва хімічних будівельних та інших неметалевих матеріалів. Вона є дуже різноманітною за хімічним складом і може застосовуватись як у первісному вигляді (силікати (пісок, глини), азбест, слюда тощо), або зазнавати хімічних перетворень з одержанням відповідних продуктів (з фосфоритів) – одержують фосфатну кислоту, з алюмосилікатів – алюміній такарбонатів – вапно).

Мінеральна горюча сировина (випокна) – буре та кам'яне вугілля, сланці, нафта, природний газ, утворена переважно органічними речовинами й використовується як джерело енергії (як енергетичне або технологічне паливо) або сировина у хімічній промисловості (переважно в органічному синтезі та металургії).

Рослинна і тваринна сировина поділяється на харчову і технічну. До харчової належать продукти сільського господарства – пшениця, соняшник, картопля, цукровий буряк, масла, жири, молоко, з яких отримують маргарин, крохмаль, цукор тощо. З технічної сировини отримують продукти побутового та технічного призначення: з деревини – папір, целюлозу, спирти; з бавовника – целюлозу, вибухові речовини; з рослинних олій та тваринних жирів – мила, лакофарбові матеріали; з кукурудзи, соняшникової, рисової та бавовникової лузки – кормовий білок, фурфурол, КСИЛТ, сорбенти; з крові – вискоєфективні сорбенти; з китового жиру (умбри) – парфюмерію.

Повітря та вода є найдешевшими та найпоширенішими видами сировини та реагентів. Повітря є потужним джерелом азоту, кисню, аргону. Практично без попередньої підготовки воно використовується у паливній енергетиці, у виробництві нітратної та сульфатної кислот. Вода як сировина та розчинник застосовується у виробництві мінеральних та органічних кислот, гідрометалургії та у багатьох інших технологічних процесах.

За запасами сировину поділяють на:

– *невідтворювану* (руди, мінерали, горючі копалини, утворення яких у природних умовах є дуже тривалим геохімічним процесом, причому швидкість їхнього утворення є на багато порядків меншою, ніж видобуток і використання);

– *відтворювану* (вода, повітря, рослинна і тваринна сировина).

За агрегатним станом сировину поділяють на:

- *тверду* (мінеральні руди, карбонати, вугілля, сланці);
- *рідку* (нафта, вода, розсоли);
- *газоподібну* (повітря, природний газ).

За хімічним складом сировину класифікують так:

- *неорганічна* (руди, мінерали, повітря, вода);
- *органічна* (нафта, вугілля, природний і технологічний газ).

Крім того, сировину можна поділити за генезисом (утворенням) на:

- *первинну* (природну), яка утворюється внаслідок природних процесів, зокрема біохімічних (мінеральна, рослинна та тваринна, горючі копалини, вода, повітря);

- *штучну*, яку одержують обробленням первинної (природної) сировини (наприклад, газ як сировина для синтезу вінілхлориду є продуктом перероблення нафти як первинної сировини;

- *вторинну*, що утворюється як відходи в процесах перероблення первинної (природної) та штучної сировини у цільові продукти, або є у вигляді продуктів споживання та засобів виробництва, які втратили споживчу вартість чи функціональне призначення.

До них належать відходи побутові (використані речі з полімерних матеріалів, макулатура) та промислові (металева стружка), а також технічно застарілі чи невідновлювані станки, прилади, транспортні засоби тощо.

Додаткові компоненти та домішки можуть бути інертними (нейтральними) або активними (реакційно здатними). Інертні домішки зменшують концентрацію цінного компонента, зменшують швидкість фізико-хімічних процесів, але в хімічних процесах участі не беруть, тобто побічні продукти у цьому випадку не утворюються. Наприклад, у повітрі, кисень якого слугує реагентом для окиснення SO_2 до SO_3 у виробництві сульфатної кислоти, азот, аргон, вуглекислий газ з інертними компонентами, які на хімізм процесу не впливають.

Активні компоненти різко погіршують якість сировини та перебіг технологічного процесу її перероблення у продукт через те, що відбуваються побічні (небажані) реакції. Інколи вони навіть унеможливають використання сировини без попереднього підготовлення або очищення: природний газ, який містить сірководень, не можна використовувати як паливо в побуті, бо утворюється SO_2 , що забруднює довкілля: сірковмісні сполуки як компоненти нафти призводять до інтенсивної корозії обладнання та отруєння каталізаторів у процесах її перероблення.

5.2 Принципи збагачення та розділення сировини

Розділення чи збагачення сировини здійснюють найрізноманітнішими методами, які базуються на різних властивостях компонентів сировини. Залежно від суті процесів, на яких ґрунтуються методи збагачення й розділення, їх можна поділити на чотири групи: *фізичні*, *фізико-хімічні*, *хімічні*, *біохімічні*.

У методах *першої групи* розділення відбувається лише внаслідок перебігу фізичних процесів під дією фізичних чинників, які не призводять до хімічних перетворень. Методи цієї групи базуються на різниці фізичних показників або

властивостей (характеристик) окремих компонентів сировини (густини, твердості, магнітної сприйнятливості електропровідності тощо).

Фізико-хімічні методи полягають у розділенні суміші на компоненти, внаслідок зміни її хімічного складу, яка відбувається під впливом фізичних факторів (температури, електромагнітних випромінювань тощо).

Хімічні методи базуються на зміні хімічного складу суміші внаслідок хімічних перетворень під дією спеціально доданих у систему реагентів, їх поділяють на необоротні та оборотні.

Біохімічні методи ґрунтуються на застосуванні в технологіях збагачення мікроорганізмів, які використовують цінний компонент або, рідше, домішки як поживну речовину

До *фізичних методів* збагачення та розділення твердих матеріалів належать такі: розсіювання, гравітаційний метод, електромагнітна сепарація, електростатична сепарація, флотація, безреагентне вилуговування.

Розсіювання ґрунтується на різній міцності (твердості) компонентів сировини. Під час подрібнення менш міцні (крихкі) мінерали руйнуються до дрібніших частинок, тоді як твердіші зберігають більші розміри.

У промисловості найпоширенішими є методи мокрого розділення.

Розрізняють декілька видів магнітного збагачення, серед яких найчастіше застосовують метод сепарації з потоку подрібненої сировини та сепарації кускових матеріалів.

Гравітаційний метод ґрунтується на різній швидкості осідання (падіння) твердих частинок залежно від їх розмірів та густини під дією сили земного тяжіння (гравітації). Якщо частинки мають однаковий середній розмір, то швидше осідатимуть важчі з більшою густиною, якщо мають різний розмір, то їхнє осідання відбуватиметься у міру зменшення маси.

Розрізняють сухе і мокре гравітаційне розділення. Вони відрізняються середовищем, у якому його здійснюють: сухе – у потоці газу (переважно повітря), а мокре – у рідині (переважно у воді).

У промисловості найпоширенішими є методи мокрого розділення.

Електромагнітний (магнітний) метод базується на різній магнітній проникності матеріалів, тобто різній здатності компонентів сировини до намагнічування. Застосовується цей метод для відділення магнітно-сприйнятливих частинок від немагнітних.

Суть процесу магнітної сепарації полягає у розділенні мінеральних частинок під дією магнітної сили, величина якої повинна переважати конкуруючі сили, наприклад, тяжіння, інерції.

Магнітне збагачення здійснюють у сепараторах, характерною особливістю яких є наявність у робочій зоні магнітного поля. Магнітне поле створюється електромагнітами, значно рідше – постійними магнітами. Розділення сировини у полі дії електромагнітного поля здійснюється притягуванням мінеральних частинок з підвищеною магнітною сприйнятливістю (інколи навпаки – відштовхуванням магнітожорстких), тоді як на немагнітні частинки це поле не діє.

Розрізняють декілька видів магнітного збагачення, серед яких найчастіше застосовують метод сепарації з потоку подрібненої сировини та сепарації кускових матеріалів.

Магнітну сепарацію застосовують для збагачення магнетитових руд, магнетитових кварцитів, титано-магнетитових і титано-цирконієвих руд вольфрамових концентратів, станум-вольфрамових шлаків. Методи цієї групи використовують також для збагачення сировини у виробництві оптичного скла вилученні феромагнітних частинок у цементній та азбестоцементній промисловості, під час перероблення вторинної полімерної сировини.

Електростатична сепарація ґрунтується на різній електропровідності L та магнітній сприйнятливості компонентів сировини. Під час переміщення подрібненої сировини біля поляризованої поверхні різні компоненти електризуються по-різному. Відповідно до цього траєкторії руху частинок біля площини поляризації є різними. Поляризація створюється прикладанням до поверхонь високовольтного електричного струму. Частинки з високою провідністю не електризуються і зберігають напрям руху. Внаслідок зазначених процесів відбувається роздвоєння сировини на фракції.

Флотаційний метод збагачення (флотація від англ. Flotation – плавання) ґрунтується на різній змочуваності компонентів твердофазової сировини рідинами – найчастіше водою.

Якщо частинка змочується рідиною, то крайовий кут змочування – гострий ($0 < 90^\circ$), то вона називається гідрофільною; якщо ж не змочується, то кут є тупим ($0 > 90^\circ$), то частинка гідрофобна. Сили поверхневого натягу рідини, у якій здійснюється флотація, намагаються вирівняти рівень рідини (бо викривлення її поверхні зумовлює надлишок енергії у системі, що є термодинамічно не вигідним). Відтак гідрофільні частинки будуть виштовхуватись на поверхню рідини, а гідрофільні – затримуватись в об'ємі рідини, а надалі осідати.

Гідрофобні частинки мають погану адгезію до води, внаслідок чого мають змогу прилипати до бульбашок повітря. Утворений агломерат тверда частинка – бульбашка має значно меншу густину, ніж густина рідини, а тим паче твердої частинки, тому він буде швидко підійматись угору.

Саме ця обставина зумовила застосування у флотаційному збагаченні інтенсивного барботажу повітря через пульпу. Підіймаючись угору, бульбашки повітря прилипають до гідрофобних частинок. Чим більша гідрофобність частинок і, відповідно, крановий кут змочування, тим більший периметр прилипання бульбашки повітря до частинки і тим більша ймовірність її спливання. Частинки, що спливали разом з бульбашками повітря, утворюють на поверхні рідини піну. Оскільки вона є збагаченою корисним компонентом, то її називають *флотоконцентратом*, який збирають і відводять для подальшого перероблення.

Ефективність флотації значно зростає, якщо у пульпу додавати спеціальні реагенти які, незважаючи на призначення мають спільну назву *флотореагенти*.

Так, для збільшення стійкості та стабільності піни у пульпу додають *речовини-піноутворювачі*, які зменшують поверхневий натяг води і утворюють

адсорбційні плівки на поверхні бульбашок. Збільшення гідрофільності твердих частинок досягається застосуванням *колекторів (збирачів)* – речовин, що селективно сорбуються на поверхні частинок, утворюючи гідрофобний шар (плівку). Тому такі частинки краще прилипають до бульбашок повітря й легше спливають.

Ефективність флотаційного збагачення зростає також, якщо не тільки додатково гідрофобізувати одні частинки, але й забезпечувати ще краще змочування інших – гідрофільних частинок. Для цього у пульпу додають речовини, які називають *пригнічувачами* (депресорами).

Для збільшення ступеня вилучення цінного компонента із сировини часто застосовують такий технологічний захід, як повторну флотацію (*перифлотацію*) твердої фази, яка збирається на дні апарата – так званих хвостів флотації.

Оптимальні умови флотації створюються також регулюванням величини рН водної пульпи, у яку додають *речовини-регулятори* (вапно, кальцинована сода, сульфатна кислота).

Якщо під час розмелювання сировини утворюються надто дрібні частинки, то вони погано флотуються. Тому в таких випадках застосовують *коагулянти* і *флокулянти*, які призводять до збільшення розмірів частинок твердої фази.

Для ефективної флотації найважливішим процесом є насичення пульпи бульбашками повітря. Для цього застосовують такі методи: флотацію з виділенням повітря з розчину під час розрідження (здійснюють у вакуумних, напірних та аерліфтних установках: флотацію з механічним диспергуванням повітря (імпелерні, безнапірні та пневматичні установки), флотацію з диспергуванням повітря через поруваті матеріали, електрофлотацію.

Безреагентне вилуговування ґрунтується на різній фізичній розчинності компонентів твердофазової сировини у воді або органічних розчинниках. У цьому методі подрібнена сировина подається під час перемішування у воду.

Спочатку розчиняється компонент з найбільшою розчинністю. Отриманий розчин, що містить лише один компонент вихідної сировини, відфільтровують й подають на подальше перероблення. Потім розчиняють наступний компонент, який має розчинність, меншу⁷ від розчинності першого, але більшу, ніж розчинності решти компонентів сировини. Так послідовно розчиняють усі компоненти сировини. Безреагентне вилуговування застосовують для розділення суміші добре розчинних у воді речовин, наприклад, полімінеральних руд, або вилучення добре розчинної речовини із важкорозчинної пустої породи (вилуговування сірки з руди нафтовими фракціями).

5.3 Збагачення та розділення твердофазної сировини

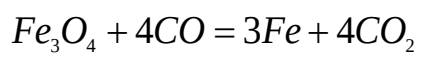
Хімічні методи. Реагенти, які використовують у цій групі методів, можуть перебувати у різних агрегатних станах: твердому, рідкому; газоподібному. Відповідні технологічні процеси здійснюють за певних

температур у дуже широкому діапазоні: від температури довкілля до 1 000 °C і більше.

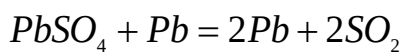
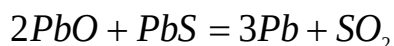
Високотемпературне збагачення (розділення) із застосуванням твердих або газоподібних реагентів належить до пірометалургійних процесів. Вони поділяються на *випалювання* і *плавлення*. *Випалювання* відбуваються за температур нижчих, а *плавлення* – вищих від температур плавлення цінних компонентів сировини. Ці процеси часто реалізують як суто хіміко-технологічні процеси.

Залежно від характеру хімічних реакцій, що відбуваються у пірометалургійних процесах, останні поділяють на окисні (відбувається окиснення металу як основного компонента сировини), відновні хлорувальні, сульфатувальні тощо. В окисних процесах окисником зазвичай є кисень. У відновних процесах застосовують вуглець (у вигляді коксу, вугілля), інколи – водень. Твердофазний відновник під час процесу частково окиснюється і відновником уже слугує не тверда речовина, а газоподібний продукт його окиснення.

Наприклад, під час виплавлення заліза вуглець окислюється до CO₂, а той надалі реагує з вуглецем до утворення вуглецю (II) оксиду. Саме останній відіграє роль відновника під час відновлення заліза з його оксиду:



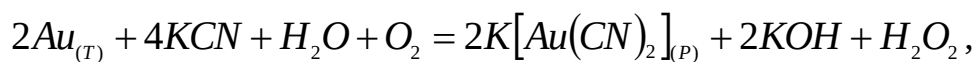
Деякі метали виділяють із концентратів реакційним плавленням, яке полягає у взаємодії, наприклад, окисної та відновної форм одного металу. Наприклад, під час горнового виплавлення свинцю із сульфідного концентрату спочатку через нього за температури 800 °C пропускають кисень, унаслідок чого PbS частково окислюється до PbO і PbSO₄, які взаємодіють з непрореагованим PbS:



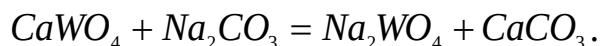
Утворений метал і пуста порода розшаровуються.

Збагачення, а точніше розділення, твердофазової сировини здійснюють також, застосовуючи водні розчини речовин різних класів, які здатні селективно реагувати лише із певним компонентом сировини з утворенням водорозчинних сполук. Такі процеси належать до гідрометалургійних, їх називають *вилуговуванням* (реагентним вилуговуванням). За походженням субстанцій, які використовуються для вилучення цінного компонента й сировини, вилуговування поділяється на реагентне і бактеріальне, а за умовами здійснення процесу на низькотемпературне, за підвищених температур (до температури кипіння рідини за атмосферного тиску), автоклавне (за підвищених температур і тисків).

Як реагенти-вилуговувачі застосовують переважно неорганічні сполуки – солі: наприклад, для вилучення золота і руд – калію ціанід:



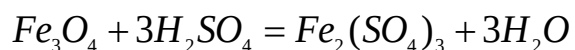
або для вилуговування вольфраму розчином кальцинованої соди:



Луги використовуються, наприклад, для перероблення бокситових руд з одержанням глинозему (Al_2O_3), що ґрунтується на розчиненні алюмінієвмісного компонента розчином їдкого натру за підвищених температур:

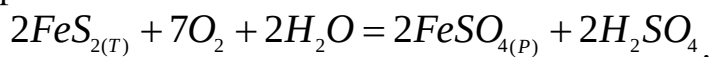


Вилуговання заліза із залізних руд визначаємо за такою формулою:



За наявності ртуті відбувається так зване амальгамне вилуговування, яке полягає у тому, що метал як компонент руди розчиняється у ртуті після її змішування із розмеленою сировиною з утворенням амальгам.

Бактеріальне вилуговування відбувається за двома різними механізмами. Перший полягає у прискоренні хімічних процесів перетворення цінного компонента сировини, наприклад, окиснення нерозчинних сульфідів металів до водорозчинних сульфатів:



За другим механізмом бактерії використовують метал як поживну речовину, накопичуючи його у біомасі. На цьому механізмі базується, наприклад, новий метод вилучення золота із руд.

Термічне збагачення ґрунтується на різниці температур фазових переходів (плавлення або сублімації) компонентів сировини. Вони також належать до хімічних методів, бо внаслідок зміни агрегатного стану змінюються структури та властивості речовини. Типовим прикладом розділення твердофазової сировини означеним методом є одержання сірки з сірчаної руди. У разі її нагрівання до температури 120–125 °C сірка плавиться, а інші компоненти руди (вапняки, кальцити) залишаються у твердому стані й спливають на поверхню розплаву – відбувається розділення сировини на компоненти. Термічний метод застосовують і для виділення цинку із складної твердофазової суміші: за температури понад 900 °C він сублімується, а потім цинкову пару конденсують (процес вельцювання).

Фізико-хімічне збагачення. Типовим прикладом є термічне збагачення вугілля за вмістом вуглецю та видалення домішок, зокрема сполук азоту та сірки, яке відбувається у разі нагрівання кам'яного вугілля без доступу повітря.

5.4 Методи збагачення рідкофазової сировини та розділення рідини

До фізичних методів збагачення рідкої сировини або розділення рідин належать такі:

- термічний;
- термічно-вакуумний;
- кріогенний;
- адсорбційний;
- донасичення;
- мембранний.

Термічні методи базуються на різниці температур кипіння інгредієнтів рідкофазової суміші. До цієї групи методів належать випаровування, дистиляція, ректифікація. Розділення рідин зазначеними методами супроводжується зміною агрегатного стану хоча б однієї речовини.

Якщо концентрують розчин нелетких або малолетких речовин видаленням леткого компонента під час його кипіння, то процес називають *випаровуванням*. Так концентрують водні розчини солей у разі їх перероблення у мінеральні добрива. Якщо випаровують леткіший компонент з подальшою його конденсацією, то процес називається *дистиляцією* або *простою перегонкою*. Оскільки випаровування здійснюється лише один раз, то у більшості випадків повного розділення суміші досягти майже не вдається. Тому його зазвичай застосовують для попереднього (грубого) розділення сумішей.

Під час багаторазового почергового випаровування певної речовини й конденсації її пари можна виділити компоненти суміші у чистому вигляді – цей процес називають ректифікацією.

Просту перегонку й, особливо, ректифікацію дуже широко застосовують для перероблення нафти, в органічному синтезі, виробництві мономерів, напівпровідників.

Кріогенний метод (виморожування) ґрунтується на виморожуванні частини води з розчинів солей. Він полягає у тому, що за температури, нижчої від температури замерзання, вода утворює кристалики льоду, а розчин солі при цьому концентрується.

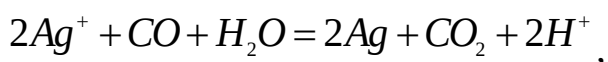
Адсорбційний метод (фізична сорбція) ґрунтується на селективному поглинанні компонентів рідини високопоруватими твердими речовинами – сорбентами. Цей вид сорбції зумовлений силами міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса. Методом адсорбції, наприклад, очищують розчини неорганічних речовин від органічних сполук. Дуже широко адсорбційні методи використовують не тільки на стадії підготовки сировини до хімічного перероблення, але й для виділення отриманого цільового продукту з реакційної суміші, його очищення від домішок. Застосовують ці методи також і для очищення стічних вод, рідких викидів. Наприклад, воду очищують від нафтопродуктів активованим або деревним вугіллям. За допомогою методу адсорбції вдалось значно зменшити забруднення річок Прип'ять та Дніпро радіонуклідами, які потрапили у довкілля під час катастрофи на

Чорнобильській атомній станції: було використано насипні фільтри із подрібненого природного алюмосилікату – цеоліту (клиноптилоліту), який поглинав із води радіоактивні ізотопи Цезію та Стронцію.

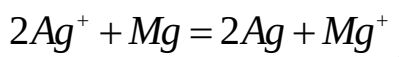
Метод мембранного розділення базується на різній проникності компонентів рідкофазової суміші через напівпроникні переділки – мембрани. Найчастіше цей метод застосовують для концентрування розчинів солей, фруктових соків, знесолення води. Залежно від початкової концентрації солі і ступеня розділення, що його необхідно досягти, мембранні процеси поділяють на зворотний осмос, ультра-, нано- і мікрофільтрування, мембранну дистиляцію, діаліз.

Хімічні методи базуються на застосуванні реагентів. Основна вимога, яка висувається до реагентів, це утворення у разі взаємодії з небажаним компонентом сировини газо- або твердофазового продукту, що належить до гетерофази. Хімічні методи застосовуються як для розділення сумішей солей, так і для очищення рідин від шкідливих домішок. Ці методи поділяють на необоротні та оборотні. До необоротних належать методи, в яких один чи декілька компонентів, взаємодіючи із доданим реагентом, утворюють нерозчинний осад. Як реагенти в цих методах використовують луги, сульфіді, водень вуглецю (II) оксид, а також метали. Наприклад, селективне ступеневе розділення суміші, що складається із солей різних кольорових металів, можна здійснити поступовим регульованим підвищенням рН водного розчину. При цьому кожен метал у певних межах рН буде утворювати осад відповідного гідроксиду; який виділяють із системи фільтруванням або центрифугуванням.

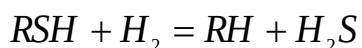
Таким методом можна розділяти навіть близькі за хімічними властивостями метали, наприклад лантановіди, хоча межі рН утворення їх гідроксидів (від Лютецію до Лантану) змінюються лише від 6,3 до 7,9. Крім того, вибіркове виділення (осадження) металів із розчинів можна здійснювати за допомогою газів – водню, SO₂, CO, наприклад:



а також металами (процес називається контактним витісненням або цементациєю):



Застосування газофазових реагентів можна також проілюструвати процесом гідроочищення нафти від сірковмісних сполук. У разі дії водню, підвищених температур та за наявності каталізаторів сірковмісні сполуки (меркаптани, сульфіді), що є природними компонентами нафти, які різко погіршують її якість і можуть ускладнювати її подальше перероблення, перетворюються на сірководень



який виділяється в газову фазу.

До оборотних методів належать екстракція та іонний обмін.

Екстракція належить до оборотних хімічних процесів. Вона полягає у вибіркового вилученні одного або декількох компонентів з органічної водної фази і ґрунтується на рівноважному розподілі цих компонентів між рідкими фазами, що обмежено розчиняються одна в одній. Принцип методу полягає у тому, що під час змішування двох рідин – водного розчину солі та органічної фази (екстрагенту), цінний компонент – метал у вигляді недисоційованої солі або іона, переходить із водної фази в органічну за їхнього контакту внаслідок перебігу гетерогенного хімічного процесу. Сполука, до складу якої входить цінний компонент, є гідратованою, внаслідок чого вона доволі міцно утримується у водній фазі. Її перехід в іншу – органічну фазу може відбутись лише за умови, якщо вона утворюватиме з органічною речовиною зв'язок не менш міцний, ніж з водою, тобто якщо компенсуватиметься енергія гідратації.

Органічні речовини, що застосовуються як екстрагенти, поділяють на нейтральні та іонообмінні. Нейтральні екстрагенти утворюють із компонентом (іоном металу), який вилучають, координаційні зв'язки донорно-акцепторного типу. Іонообмінні екстрагенти беруть участь в обміні йонами між фазами, внаслідок чого цінний компонент вилучається із водної в органічну⁷ фазу. Такі екстрагенти розділяють залежно від виду обмінних йонів на катіоно- та аніонообмінні. Перший підвид органічних речовин (катіонообмінних) застосовують тоді, коли метал (цінний компонент) у водному розчині знаходиться у вигляді простого катіона. Якщо метал входить до складу комплексного іона, то для його вилучення використовують екстрагентаніонообмінного типу. В обох випадках механізм екстракції полягає, в обміні йонами на межі розділу фаз.

Рафінат – це водна фаза, з якої вилучено основний компонент. Реекстракція полягає у вилученні цінного компонента в іншу водну фазу, яка відрізняється від початкової. При цьому концентрація цінного компонента у реекстракті є значно вищою, ніж у початковому розчині.

Екстракцію застосовують для вилучення металу з бідних розчинів із відділенням його від супутніх елементів і отриманням концентрованого розчину; глибокого очищення сполук; розділення близьких за властивостями елементів. Нині екстракцію застосовують для вилучення й очищення Урану, Індію, Талію, Германію, Телуру, металів платинової групи, а також для вилучення Міді та Вольфраму, розділення Кобальту й Нікелю, вилучення та розділення Танталу й Ніобію, Цирконію й Гафнію, а також у багатьох інших гідрометалургійних процесах. Метод іонного обміну ґрунтується на зворотних хімічних гетерогенних процесах між розчиненим компонентом і речовиною, яка володіє іонообмінною активністю і полягає в обміні йонами. Аналогічні процеси дуже широко використовують у технологіях очищення води.

5.5 Розділення газопазових сумішей

До фізичних методів розділення газопазових систем належать такі: абсорбційні (абсорбційно-десорбційні), адсорбційні (адсорбційно-десорбційні),

криогенні, компресійні, криогенно-компресійні, ректифікаційні, мембранні, термодифузійні, газового центрифугування.

Абсорбційні методи ґрунтуються на різній розчинності компонентів газової суміші у певній рідині. Внаслідок цього відбувається вибіркове поглинання одного або декількох компонентів суміші без хімічної взаємодії між ними і рідиною. Вибір рідини-поглинача здійснюється на підставі аналізу властивостей кожного із компонентів суміші: абсорбент повинен бути спорідненим абсорбату – речовині, яка поглинається. Так, для поглинання полярних речовин підбирають рідину з високим дипольним моментом: наприклад, аміак добре фізично розчиняється у воді. Неполарні гази поглинаються схожими за властивостями рідинами, наприклад, газоподібні вуглеводні абсорбуються рідкими. Фізичні абсорбційні методи переважно застосовують для очищення газів від органічних речовин. Для вилучення неорганічних сполук ці методи використовуються доволі рідко, що пов'язано з високим парціальним тиском сорбованої речовини над поглиначем.

Адсорбційні методи, що застосовуються для роздощення газових сумішей, базуються, аналогічно адсорбційним методам для розділення рідкофазової сировини, на вибіркового поглинанні одного чи декількох газопазових компонентів твердим сорбентом. Селективність поглинання переважно визначається співвідношенням розмірів пор сорбенту і молекул газів. Наприклад, активоване вугілля вибірково поглинає із суміші газів сірководень, цеоліти селективно адсорбують з повітря кисень, а інші компоненти – ні. Дуже широко застосовують метод адсорбції для сушіння газів.

Криогенні методи базуються на різній температурі фазових перетворень (кипіння) компонентів газової суміші. За поступового зменшення температури спочатку скраплюється той компонент, який характеризується вищою температурою фазового перетворення (має вище значення критичної точки). Після сепарування конденсату подальшим зниженням температури ступенево розділяють інші складові суміші.

Компресійні методи ґрунтуються на різниці значень так званого критичного тиску компонентів газоподібної суміші, тобто значень тиску, за якого певна речовина скраплюється. Наприклад, критичні тиски для інертних газів дорівнюють (МПа): аргон – 4,81; гелій – 0,22; криптон – 5,43; неон – 2,72; ксенон – 5,76.

Практично повного розділення досягають методом *ректифікації*. Цей метод також базується на різних значеннях температур фазових перетворень – кипіння, (а інколи й критичних тисків) компонентів суміші. Але в цьому випадку вся газова суміш спочатку скраплюється, а утворену рідкофазову суміш ректифікують за поступового підвищення температури. Ректифікацією, наприклад, розділяють повітря на компоненти.

Методи *мембранного розділення*, як і під час розділення рідкофазових компонентів, є одним з найперспективніших і застосовуються дедалі ширше. Він базується на різній проникності компонентів газової суміші через напівпроникну переділку – мембрану. Для газових сумішей рушійною силою процесів є різниця парціальних тисків по обидва боки стінки мембрани. Ступінь

розділення компонентів суміші залежить від робочого тиску (тиску, який створюється перед поверхнею мембрани), початкового співвідношення компонентів, виду або природи матеріалу мембрани та її товщини, конструкції газорозділювального апарата. Проникну здатність кожного конкретного газу через мембрану характеризують швидкістю цього процесу. Наприклад, високою швидкістю проникнення характеризуються водень, водяна пара, гелій, сірководень, вуглецю (IV) оксид, кисень. Низькі швидкості проникнення притаманні аргону, вуглецю (II) оксиду, азоту, метану. Саме завдяки значним відмінностям швидкостей проникнення різних газів мембранне розділення застосовують для очищення природного газу – метану, який належить до «повільних» від «швидких» компонентів – сірководню, вуглецю (IV) оксиду, гелію.

Метод *термодифузії* полягає в тому, що в гомогенній суміші, яка складається із компонентів з різними значеннями молекулярних мас, створюється градієнт температур, унаслідок чого виникає градієнт концентрацій. Термодифузійне подвоєння здійснюється в колонному апараті з двома температурними зонами – гарячою і холодною, а суміш подають у середню його частину. Біля охолодженої стінки концентруються молекули з більшою молекулярною масою або більшого розміру. Ступінь розділення, який згідно з теоретичними розрахунками повинен бути незначним, на практиці може набувати істотних значень. Це відбувається внаслідок протиточного руху нагрітого і холодного компонентів, який виникає через різницю в їхній густині. Термодифузійний метод зазвичай застосовують для розділення ізотопів.

Метод *газового центрифугування* передбачає розділення компонентів суміші, які мають різні молекулярні маси, під дією відцентрових сил (тобто у цьому методі використано такий самий принцип дії, як і в циклонах).

Іонізаційний метод базується на різній енергії іонізації компонентів суміші. Під дією електромагнітного або іонізуючого випромінювання визначеної потужності відбувається іонізація певного виду молекул, які внаслідок цього набувають позитивного заряду.

Плазмохімічний метод: у потоці низькотемпературної нерівноважної високо- або надвисокочастотної плазми багатоатомні молекули з порівняно невеликими енергіями зв'язків дисоціюють, а одноатомні чи багатоатомні молекули із вищими енергіями зв'язків залишаються непрореагованими. Продукти розкладу перших із цих молекул після охолодження газового потоку виділяють із нього фізичними методами, серед яких найпоширенішими є конденсація та мембранне розділення.

Хімічні методи ґрунтуються на різній хімічній активності компонентів газової суміші щодо доданої в систему домішки – реагенту. Один або декілька компонентів газової суміші, реагуючи з доданою речовиною, перетворюються на конденсовані продукти або хімічно зв'язуються в об'ємах інших фаз – рідкої або твердої. Внаслідок виведення із суміші певних компонентів відбувається концентрування іншого газу або очищення його від шкідливих домішок.

Контрольні питання

1. Які є види сировини, що застосовується в хімічній технології?
2. Дайте характеристику кожному виду сировини, що застосовується в хімічній технології.
3. Які є принципи збагачення та розділення сировини?
4. Як відбувається збагачення та розділення твердофазної сировини?
5. Наведіть основні принципи розділення рідин.
6. За якими принципами розділяють газофазові суміші?
7. Принцип дії флотаційного методу збагачення сировини.
8. У чому суть фізико-хімічних, хімічних і фізичних методів збагачення сировини?

ТЕМА 6 ВОДА В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Види і характеристика природних вод. Основні методи очищення та кондиціювання вод: освітлення води, знезараження води, демінералізація води, дегазація води, нейтралізація води.

6.1 Види і характеристика природних вод

За походженням природні води поділяються на *атмосферні, поверхневі і підземні*.

Серед усіх видів природних вод на Землі найбільше значення для промисловості, зокрема нашої країни, мають поверхневі та підземні води. Атмосферні води використовуються значно рідше.

Поверхневі води – це води річкових, озерних і морських водойм, їхні якісний та кількісний склади (розчинені солі, гази та органічні сполуки, дисперсні частинки тощо) дуже відрізняються. Річкові води характеризуються найбільшим вмістом розчинених газів, значними кількостями дисперсних частинок, порівняно малими концентраціями органічних речовин. Озерні води схожі на річкові за солевмістом, але дисперсних частинок у них зазвичай менше, а органічних сполук – більше. Найбільші концентрації розчинених речовин (за винятком газів) серед зазначених видів вод притаманні морським водам.

Підземні води – води артезіанських свердловин, колодязів, джерел, гейзерів. Ці води залежно від складу та структури гірських порід і ґрунтів, де розташований водоносний горизонт, можуть істотно відрізнятись за мінералогічним складом. Спільним для них є незначні концентрації органічних речовин.

Атмосферні води – води дощових і снігових опадів, вони відрізняються від усіх інших дуже низькими концентраціями мінеральних та органічних речовин і найбільшим (порівняно з іншими видами вод) вмістом розчинених газів.

Якість води визначається її фізичними, хімічними та бактеріологічними показниками, зокрема такими найважливішими, як прозорість, колір, запах, сухий залишок, загальний солевміст (мінералізація), твердість, окиснюваність, активна реакція води (рН), вміст розчинених газів, солі-індекс, солі-титр тощо.

Прозорість залежить від наявності у воді дисперсних завислих і колоїдних частинок, які можуть забруднювати продукт, поступово закупорювати трубопроводи. На цих частинках часто адсорбуються та розвиваються колонії мікроорганізмів, зокрема патогенних (хвороботворних).

Колір води визначається наявними у воді розчиненими органічними та мінеральними речовинами, які істотно погіршують якість води як реагенту чи розчинника і можуть негативно вплинути на якість отриманого продукту.

Запах води може зумовлюватись органічними домішками антропогенного походження, а також виникати внаслідок природних біохімічних процесів (наприклад, гниття). Відчутний запах свідчить про наявність у воді доволі значних кількостей органічних та біологічно активних сполук, бактерій. Така вода є непридатною для безпосереднього використання як реагенту чи розчинника у хімічних технологіях, передусім фармацевтичних, у комунальному господарстві.

Сухий залишок визначається як маса сухого осаду, що утворився після повного випаровування води, і характеризує вміст розчинених речовин.

За ступенем мінералізації природні води поділяють на прісні (до 1 г/л), солонуваті (1–3 г/л), засолені (3–10 г/л), солоні (10–50 г/л), ропу (понад 50 г/л). Очевидно, що чим вищою є мінералізація, тим необхіднішим є очищення (знесолювання) води перед її використанням.

Твердість води характеризує загальний вміст (у мекв/л) розчинених солей Кальцію та Магнію. Розрізняють тимчасову (карбонатну), постійну (некарбонатну) і загальну твердість.

Тимчасова твердість зумовлена наявністю у воді гідрогенкарбонатів кальцію та магнію, які доволі легко усуваються з води кип'ятінням. При цьому утворюється щільний осад, який складається з CaCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2$. Він, осідаючи на нагрітих поверхнях, утворює накип на стінках реакторів, теплообмінників, унаслідок чого погіршується теплообмін, зменшується «живий» переріз трубопроводів, забруднюються продукти тощо.

Постійна твердість зумовлена хлоридами, сульфатами та іншими солями кальцію та магнію. Під час кип'ятіння вона не усувається, бо жодних хімічних перетворень з цими солями не відбувається. Отже, за наявності цих солей утворення осаду за підвищених температур не відбувається, але вони погіршують якість продукту, сприяють корозії обладнання.

Тимчасова й постійна твердість разом утворюють загальну твердість води. За цим показником води поділяють на: дуже м'які (до 1,5), м'які (1,5–3), помірно тверді (3–6), тверді (6–9) та дуже тверді (понад 9 мекв/л).

Окиснюваність води характеризує вміст у воді речовин, що можуть окиснюватись. Цей показник визначається як маса (у мг) окисника (калію перманганату або калію дихромату), витраченого на окиснення речовин-відновників, які знаходяться в 1 л води. Окиснюваність є дуже важливим

показником для характеристики вод, передусім стічних. Чим вище це значення, тим гірша якість стічної води, бо скидання її у природні водойми зумовлює виникнення дефіциту розчиненого кисню.

Активна реакція води виражається величиною рН. Залежно від значення цього параметра, води поділяють на кислі ($\text{pH} < 4$), слабкокислі ($4 < \text{pH} < 6,5$), нейтральні ($6,5 < \text{pH} < 7,5$), слабколужні ($7,5 < \text{pH} < 11$), лужні ($\text{pH} > 11$).

Розчинені гази, зокрема кисень і вуглекислий газ, незважаючи на їх порівняно невисокі концентрації у воді, можуть призводити до інтенсивної корозії сталевих та бетонних конструкцій, особливо за підвищених температур.

До бактеріологічних показників належить колі-індекс, який характеризує ступінь бактеріального забруднення води. За цим показником води поділяють на добрі (до 3), задовільні (3–10), слабкозабруднені (100–1 000), забруднені (1 000–10 000), сильно забруднені (понад 10 000).

6.2 Основні методи очищення та кондиціювання вод: освітлення води, знезараження води, демінералізація води, дегазація води, нейтралізація води

Загалом підготовлення води охоплює такі стадії: *освітлення, знезараження, демінералізацію, дегазацію, нейтралізацію.*

Відстоювання полягає в осадженні частинок під дією сил гравітації; зазвичай цим методом вилучають грубодисперсні зависі, тобто забезпечується лише грубе, попереднє освітлення води. Його здійснюють у відстійниках різної конструкції.

Фільтрування – розділення суспензій за допомогою поруватих переділок, які затримують тверду фазу і пропускають рідку; його здійснюють на фільтрах. Рушійною силою процесу є різниця тисків по обидва боки фільтра, яка забезпечує транспортування рідини через фільтрувальну переділку.

У *відцентрових методах* тверді частинки сепаруються із потоку води під дією відцентрових сил (доцентрового прискорення). Ці сили виникають у закручених потоках рідини, внаслідок тангенціального її додавання у циліндричний апарат (наприклад, гідроциклон), а також обертання циліндричних поверхонь, з якими контактує вода, як, наприклад, у центрифугах.

Безреагентна флоатація здійснюється без застосування спеціальних домішок – флотореагентів.

Мікрофільтрування – це баромембранний процес, який застосовують для відокремлення з води завислих та колоїдних частинок розміром 0,1–10 мкм. Рушійною силою процесу є різниця тисків з обох боків мембрани в межах 0,01–0,05 МПа.

До фізико-хімічних методів належить *електрохімічна флоатація*: внаслідок електродних процесів у водному середовищі генеруються гази (на катоді водень, на аноді – кисень), які, підіймаючись у вигляді дуже маленьких бульбашок через шар води, флотують тверді частинки.

Води, що містять колоїдно-дисперсні системи (розміри частинок знаходяться в межах від 10^{-9} м до 10^{-4} м), очищують фізичними, хімічними та фізико-хімічними методами. Фізичні методи охоплюють *мікрофільтрування, центрифугування та електрофільтрування*.

Два перші за змістом є аналогічними до описаних вище (фільтрування та відцентрові методи). Електрофільтрування здійснюють в електричному полі. При цьому фільтр або мембрана, які виготовлені з інообмінного матеріалу, а також колоїдні частинки поляризуються. Внаслідок такої поляризації частинки рухаються до протилежно зарядженій поверхні (фільтра чи мембрани), де й розряджаються, агрегуючись при цьому в агрегати.

До хімічних методів належить коагуляція та її різновид – флокуляція. Суть методу полягає у зменшенні стійкості дисперсних систем унаслідок агрегування колоїдних частинок під дією коагуляторів (коагулянтів та флокулянтів) із подальшим відокремленням агрегатів відстоюванням, фільтруванням тощо.

Як коагулянти застосовують гідролітично активні солі алюмінію, заліза тощо. Під час гідролізу утворюються іон-коагулянти із зарядом, протилежним до заряду колоїдної частинки. Вони адсорбуються на поверхні останньої. При цьому компенсується заряд частинки і стискаються сольватні (гідратні) оболонки довкола колоїдних частинок, унаслідок чого останні агрегуються і можуть осідати (сидиментувати).

Якщо у воді знаходяться тонкодисперсні завислі частинки, які зазвичай мають дуже слабкі заряди, то для їх вилучення застосовують флокулянти – такі розчинні у воді високомолекулярні сполуки, як карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), поліакриламід (ПАА), поліоксиетилен (ПОЕ), крохмаль тощо. Ці речовини утворюють мостики між окремими частинками дисперсної фази, вони ніби склеюють їх. Флокуляція відбувається зазвичай дуже швидко, а витрата флокулянтів є незначною.

Електрокоагуляція як фізико-хімічний метод вилучення колоїдів полягає в анодному розчиненні металів (алюмінію, заліза) у водному середовищі під дією постійного електричного струму з подальшим утворенням гідроксидів, які відіграють роль коагулянтів.

Знезараження води

Знезараження води здійснюють для знешкодження мікроорганізмів, які можуть призводити до захворювання людей, якщо вода використовується для комунальних потреб, або різко погіршувати якість продукції у фармакологічній, харчовій та інших галузях промисловості. Деякі види бактерій, наприклад, водневі, метанотворюючі та нітрифікуючі, а також залізо- і сіркобактерії зумовлюють біокорозію металів.

Для знезараження води найчастіше застосовують хімічні методи які передбачають додавання до води хлору, гіпохлоритів, хлору (IV) оксиду, озону та інших сильних окисників. Фізико-хімічні методи знезараження на сьогоднішній день використовуються рідко.

Типовим процесом хімічного знезараження води є її хлорування, тобто насичення газоподібним хлором. Хлор діє на ферменти мікробної клітини. внаслідок чого вона гине. Окрім того, під час взаємодії хлору з водою утворюється гіпохлоритна кислота $HOCl$: $Cl + H_2O = HOCl + HCl$, яка є нестійкою і легко руйнується з утворенням атомарного кисню $HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$.

Він має сильно виражені окисні властивості, а тому має бактерицидну дію.

Знесолювання (мінералізація) води

Знесолювання полягає у вилученні з ВОДИ розчинених речовин, насамперед неорганічних солей. Знесолювання може бути повним, якщо вилучаються всі розчинені солі, або частковим: із води виводяться лише деякі розчинені сполуки чи іони. До часткового знесолювання належить, наприклад, зм'якшення води, яке застосовується також для вилучення із вод передусім стічних іонів важких металів та інших токсичних домішок.

Фізичні методи знесолення діляться на кріогенні та мембранні.

Кріогенні методи здійснюються виморожуванням і кристалізацією газогідратів. Виморожування ґрунтується на різній температурі замерзання водних розчинів і води як розчинника. За температури, нижчої від температури замерзання, вода утворює кристалики льоду. Під час росту кристалика сторонні речовини виштовхуються до межі розділу фаз рідина – кристал. Внаслідок цього утворені кристали практично позбавлені домішок. Між кристалами льоду залишається рідина – водний розчин солі (розсіл), температура замерзання якого є, як відомо, нижчою. Густина розсолу переважає густину льоду, внаслідок чого ці фази розшаровуються. Після видалення і промивання лід розтоплюють, отримуючи чисту знесолену воду.

Мембранні методи знесолення води є аналогічними до мембранного розділення рідкофазової сировини – вони ґрунтуються на різній проникності розчинених речовин через напівпроникну мембрану. На перший погляд ці методи є простими, але насправді вони відбуваються за доволі складними механізмами внаслідок дії різних за природою рушійних сил (різниць парціальних тисків, концентрацій, хімічної спорідненості тощо).

Найважливішими мембранними процесами, що застосовуються для повного або часткового знесолення, є зворотний осмос, ультра-, нано- та мікрофільтрування, діаліз, первапорація, мембранна дистиляція.

Зворотний осмос – це процес фільтрування розчинів під тиском крізь мембрани, які повністю пропускають молекули води і повністю або частково затримують молекули чи іони розчинених речовин. Якщо до розчину, що знаходиться з одного боку мембрани, прикласти тиск, який перевищує осмотичний тиск розчину певної концентрації, то розчинник буде переноситись у напрямку, протилежному від того, що є у явищі осмосу – відбувається зворотний осмос (гіперфільтрація). Очевидно, що рушійною силою такого процесу є різниця тисків по обидва боки мембрани.

Ультрафільтрування – це процес баромембранного вилучення, а також концентрування і фракціонування розчинів високомолекулярних сполук. Він відбувається під дією різниці тисків з обох боків мембрани, що становить 0,05–0,5 МПа. Ультрафільтрування, на відміну від зворотного осмосу, застосовують для вилучення сполук, молекулярна маса яких є набагато більшою від молекулярної маси води. Схожим на попередній є метод нанофільтрування, але він відбувається за робочих тисків 1–2 МПа і призначений для очищення води від речовин із великими молекулярними масами (до 300–500).

Рушійною силою діалізу є градієнт концентрацій з обох боків мембран. Процес відбувається з використанням непоруватих (дифузійних) мембран і застосовується для вилучення речовин із порівняно високою молекулярною масою.

Первапорація – це мембранний процес, рушійною силою якого є різниця парціальних тисків пари або градієнт концентрацій розчиненої речовини по обидва боки мембрани, які створюються внаслідок різниці температур або тисків. Застосовується цей метод переважно для очищення води від летких органічних речовин.

До фізико-хімічних методів знесолення належить електродіаліз, який полягає у перенесенні іонів електроліту через селективні іонообмінні мембрани під дією електричного постійного струму.

Зм'якшення води здійснюють фізико-хімічними та хімічними методами.

Фізико-хімічний (термічний) метод зм'якшення води застосовують для усунення тимчасової твердості. Він полягає в осадженні нерозчинних середніх і основних солей за дії підвищених температур (кип'ятіння):

Хімічні методи зм'якшення поділяють на необоротні (реагентні) та оборотні (іонообмінні).

Реагентні методи полягають в осадженні малорозчинних сполук кальцію та магнію з додаванням до води специфічних реагентів. Залежно від того, які саме речовини застосовують, реагентні способи поділяють на вапняний содовий, фосфатний, натронний.

Вапняний метод полягає в додаванні до води гашеного вапна, внаслідок чого усуваються тимчасова твердість, постійна магнієва твердість та іони заліза, а також зв'язується СО.

Содовий метод ґрунтується на обробленні води кальцинованою содою, внаслідок чого усувається як тимчасова, так і постійна твердість.

Фосфатний метод застосовують для повного усунення катіонів кальцію та магнію внаслідок значно меншої розчинності відповідних фосфатів порівняно з карбонатами.

Натронний спосіб передбачає осадження нерозчинних гідроксидів кальцію та магнію внаслідок оброблення води розчином їдкого натру. Однак через значну вартість реагенту цей спосіб застосовують рідко.

Іонообмінний метод очищення води застосовують для знесолення та очистки води від іонів металів та інших домішок. Сутність іонного обміну

полягає в здатності іонообмінних матеріалів забирати з розчинів електроліту іони в обмін на еквівалентну кількість іонів іоніту.

Очищення води здійснюють іонітами – синтетичними іонообмінними смолами, виготовленими у вигляді гранул розміром 0,2–2 мм. Іоніти виготовляють з нерозчинних у воді полімерних речовин, що мають на своїй поверхні рухливий іон (катіон або аніон), який за певних умов вступає в реакцію обміну з іонами того ж знаку, що містяться у воді. Розрізняють сильно- і слабокислотні катіоніти (у H^+ - або Na^+ -формі) та сильно- і слабоосновні аніоніти (в OH^- - або сольовій формі), а також іоніти змішаної дії.

Основоположним чинником кінетики процесу є швидкість іонообміну між іонами води і омитою частинкою смоли. На зовнішній поверхні омитої частинки утворюється нерухома водяна плівка, товщина якої залежить від швидкості потоку води, що очищається і розмірів зерна смоли. Іон, який прагне потрапити всередину частинки смоли, до функціональної групи, повинен дифундувати з води через плівку, пройти через граничну поверхню частинки і всередині смоли в розчині набування спрямуватися до асоціації з функціональною групою. Дифузія іонів через плівку є найважливішим етапом процесу.

Іонообмінні смоли мають можливість регенерації. Після виснаження робочої обмінної ємності іоніту він втрачає здатність обмінюватися іонами і його необхідно регенерувати. Регенерація проводиться насиченими розчинами, вибір яких залежить від типу іонообмінної смоли. Процеси відновлення зазвичай протікають в автоматичному режимі. На регенерацію зазвичай витрачають близько 2 годин, з них на розпушування – 10–15 хв, на фільтрування регенеруючого розчин – 25–40 хв, на відмивання – 30–60 хв. Іонообмінну очистку реалізують послідовним фільтруванням води через катіоніти і аніоніти.

Контрольні питання

1. На які види за походженням поділяється вода? Наведіть короткі характеристики.
2. За якими показниками визначається якість води?
3. Як якість води може вплинути на ХТП?
4. Які стадії охоплює промислова підготовка води?
5. Що таке твердість води?
6. Як очищають воду на стадіях підготовки до ХТП?
7. Які є хімічні методи очистки води?
8. Які є фізичні методи очистки води?
9. Як очищають питну воду?
10. Що таке первапорація?

ТЕМА 7 ПОВІТРЯ В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ

Очищення повітря. Чисті зони. Класифікація чистих зон. Підготовка повітря в фармацевтичному виробництві та у виробництві напівпровідників. Промислові гази.

За часів Лавуазьє (XVIII ст.) хіміки вважали, що властивості речовин визначають три начала: ртуть (яка розріджує), сіль (яка згущує) і сірка (яка надає горючості).

«Сірчаний дух» – terrapingua – не давав спокою багатьом ученим. На початку XVIII століття німецький хімік Георг Ернст Шталь назвав його флогістоном (від гр. «phlog» – належати вогню).

За допомогою флогістону вчені пояснювали горіння, нагрівання, прогартовування і навіть дихання. Предмети горять, бо містять багато флогістону.

Потрапляючи у вогонь, тіло віддає флогістон у повітря. Наприклад, після спалювання деревини залишається лише купка попелу, а отже, використовується весь флогістон. Процес іржавіння – це теж повільне горіння, щось на зразок дихання, тобто реакція, під час якої флогістон виділяється у повітря.

Однак флогістон не вирішував усіх проблем, пов'язаних із горінням. Унаслідок прогартовування метал важчав. Чому ж після виходу флогістону речовина важча?

У нижню частину посудини Лавуазьє налив чотири унції чистої ртуті. Посудину він встановив на печі так, щоб її горелечко потрапляло у відкриту посудину, також заповнену ртуттю, а звідти у скляний ковпак.

Ця частина установки застосовувалася для визначення кількості повітря, яке буде використане в процесі досліду. Відмітивши паперовою стрічкою рівень ртуті в другій посудині, він розпалив пічку і довів ртуть у лівій камері майже до кипіння. У перший день нічого несподіваного не сталося. Трохи ртуті випарувалося й осіло на стінках плоскої колби у вигляді малесеньких кульок, які знову стікали вниз. Але другого дня на поверхні ртуті утворилися червоні цятки – окалини, які збільшувались і, врешті, досягли максимальних розмірів. Рівень ртуті під ковпаком збільшився саме на стільки, скільки повітря забрала ртуть під час утворення окалини. Але змінилась і природа повітря. Коли у нього помістили мишу, вона задихалася, а свічка відразу ж гасла.

Під час революційного терору 1794 року Лавуазьє і батька його дружини Марії-Анни визнали ворогами народу і засудила до страти.

У XIX ст. у повітрі знайшли діоксид вуглецю, благородні гази (аргон, гелій, неон, криптон і ксенон), слідові кількості метану, сірчистого газу, монооксиду вуглецю, озону, водню, аміаку та інших сполук азоту.

Вміст кисню та азоту в повітрі визначили французькі хіміки Жан Батист Андре Дюма і Жан Батіст Буссенго в 1841 році. Вони пропускали повітря, очищене від парів води і діоксиду вуглецю над розпеченою міддю. Збільшення маси міді відповідало вмісту кисню, а непрореагований азот зважувався безпосередньо.

Гази, які є складовими частинами повітря, можна розділити не тільки хімічними, але і фізичними методами. Для цього використовують випаровування рідкого повітря. Перші холодильні машини для скраплення повітря, робота яких основана на принципі Джоуля-Томе були побудовані в 1890 році. Їхні головні частини – два (або більше) змійовики, розташовані один в одному.

По внутрішньому вузькому змійовику подається повітря під тиском у 200 атм, різко розширюється в нижній камері до тиску в 20 атм. Це охолоджене розширене повітря по зовнішньому змійовику повертається до компресора і при цьому охолоджує внутрішній змійовик з повітрям, яке перебуває в ньому (під тиском 200 атм), яке потім знову розширюється в тій же камері, де охолоджується ще більше. Так продовжується доти, допоки повітря в камері не почне зріджуватися.

Можливість відділення азоту від кисню ґрунтується на різниці їхніх температур кипіння: рідкий азот кипить за нижчої температури ($-195,8^{\circ}\text{C}$), ніж кисень ($-183,0^{\circ}\text{C}$), тому він випаровується першим. Після цього з рідкого повітря випаровується аргон ($t_{\text{кип}} = -185,9^{\circ}\text{C}$). Цим методом із повітря можна виділити й інші гази. У 1896–1897 рр. англійський хімік і фізик Вільям Рамзай під час дробової перегонки скрапленого аргону отримав ще чотири благородних гази.

Головними складовими частинами повітря (біля земної поверхні) є азот – 78,09 % об'єму, кисень – 20,95 %, об'єму та інертні гази – 0,96 % об'єму, зокрема аргон – близько 0,93 % об'єму. Кількість цих газів у повітрі не змінюється, тому їх називають постійними складовими частинами повітря.

Повітря використовують як:

1) сировину для одержання кисню, азоту, аргону, неону, криптону ксенону (гелій одержують у разі перероблення природних газів деяких родовищ);

2) реагент у хіміко-технологічних процесах окиснення використовується для: окиснення сірки до сірчастого оксиду (SO_2) і далі до сірчаного оксиду (SO_3) у виробництві H_2SO_4 ; перетворення аміаку на NO , а потім NO на NO_2 у технології нітратної кислоти; окиснення сульфідних руд під час випалювання та плавлення; а також для перетворення вуглеводнів у спирти, кислоти, альдегіди, кетони, сажу та інші продукти;

3) окисник для спалювання органічного палива у паливній енергетиці;

4) теплоносій та холодоагент у технологічних процесах;

5) середовище для сухої класифікації твердих частинок;

6) робоче тіло для здійснення транспортування (пневмотранспортування) твердих подрібнених матеріалів і перемішування рідин (пневматичне перемішування), а також диспергування рідини та твердих частинок за допомогою форсунок чи інших механічних пристроїв;

7) агент для здійснення процесів флотації шляхом його барботажу через суспензію;

8) середовище у процесах біохімічного очищення стічних вод.

7.1 Повітря у хімічній промисловості

Кисень, який одержують ректифікацією скрапленого повітря або мембранним розділенням атмосферного повітря, найчастіше застосовують у процесах кисневого окисного випалювання руд і плавлень металів в органічному та неорганічному синтезі, біотехнологіях. Застосування чистого кисню замість повітря дає змогу збільшити швидкості технологічних процесів, а отже, зменшити об'єми, підвищити продуктивність та інтенсивність роботи обладнання, зменшити ймовірність забруднення продуктів. Наприклад, застосуванням кисню в технології нітратної кислоти досягається збільшення швидкості окиснення нітроген (II) оксиду в 200 разів, а об'єми обладнання контактного вузла, абсорбційного вузла і абсорбційної колони зменшуються, відповідно, у 4,5 та 30 разів.

Азот одержують аналогічними для кисню методами. Його використовують як сировину (наприклад, для синтезу аміаку) та захисне безкисневе середовище у технологіях підвищеної пожежо- та вибухонебезпечності для створення анаеробної атмосфери у біохімічних технологіях.

Аргон, ксенон використовують переважно для створення інертної атмосфери в реакторах.

Скраплені гази (N_2 , O_2 , Ar , He тощо) використовуються в кріогенних технологіях: кисень як окиснювач, а інертні гази – для створення глибокого холоду в процесах розділення ізотопів та досягнення надпровідності.

7.2 Очищення повітря, чисті приміщення

Що таке чисте повітря?

Зона, в якій концентрація частинок в повітрі встановлюється, підтримується і контролюється на відповідному рівні, необхідним об'єктом роботи, чутливим до забруднення.

Де використовується чисте повітря?

Сьогодні основними галузями застосування чистих приміщень є:

- мікроелектроніка;
- космічна промисловість.
- приладобудування та оптика.
- машинобудування (автомобільна промисловість).
- лікарні.
- виробництва продуктів харчування.
- виробництва лікарських засобів.
- виробництва косметики та парфумерії.
- виробництво виробів медичного призначення.
- лабораторії.
- культура тканин тощо.

Особливості чистих приміщень:

– в повітряному середовищі чистого приміщення контролюється концентрація частинок (та/або максимально допустима кількість життєздатних мікроорганізмів);

– в чистому приміщенні зведено до мінімуму надходження частинок ззовні;

– в чистому приміщенні зведено до мінімуму виділення і утримання частинок;

– в чистому приміщенні контролюються і керуються інші параметри повітряного середовища – температура, вологість, тиск;

– в чистому приміщенні забезпечені гігієнічні параметри за необхідним притоком свіжого повітря;

– в чистому приміщенні забезпечені ергономічні параметри, такі як освітленість, рівень шуму тощо.

Класифікація чистих зон за максимально допустимою кількістю частинок у повітрі (фармацевтична галузь).

Таблиця 7.1 – Максимально допустима кількість частинок у 1 м³ повітря, мкм

Клас чистоти	Оснащений стан		Функціональний стан	
	0,5 мкм	5 мкм	0,5 мкм	5 мкм
A	3 500	0	3 500	0
B*	3 500	0	350 000	2 000
C*	350 000	2 000	3 500 000	20 000
D*	3 500 000	20 000	не нормується***	
Примітка. Для досягнення зон класів чистоти B, C і D необхідна кратність обміну повітря, що враховує розмір кімнати.				

Операції, які необхідно виконувати в зонах із різними класами чистоти.

Клас чистоти – технологічні операції для продукції, що стерилізується в первинному пакуванні.

A – Фасування продукції, коли ризик для якості продукції внаслідок контамінації майже виключений.

C – Приготування розчинів, коли ризик для якості продукції внаслідок контамінації майже виключений. Фасування продукції.

D – Приготування розчинів і підготовка компонентів первинного пакування для подальшого фасування.

Технологічні операції для приготування продукції в асептичних умовах:

1. A – Приготування і фасування в асептичних умовах.

2. C – Приготування розчинів, які підлягають фільтрації.

3. D – Робота з компонентами первинного пакування після миття.

7.3 Промислові гази, забруднення повітря

Забруднення атмосфери – результат викидів забруднюючих речовин з різних джерел. Забрудненням атмосфери вважається пряме або непряме додавання до неї будь-якої речовини (або речовин) в такій кількості, що впливає на якість і кількісний склад зовнішнього повітря, завдаючи шкоду людям, живій і неживій природі, екосистемам, будівельним матеріалам, природним ресурсам – всьому навколишньому середовищу.

Теплові електростанції забруднюють атмосферу викидами, що містять сірчистий ангідрид, двоокис сірки, окисли азоту, сажу, яка є носієм смолистих речовин, пил і золу, що містять солі важких металів.

Комбінації чорної металургії містять доменне, сталеплавильне, прокатне виробництво: гірничорудні цехи, агломераційні фабрики, коксохімічні заводи та заводи з переробки відходів основних виробництв, теплоенергетичні установки. Викиди цих підприємств в атмосферу містять оксид вуглецю, сірчистий ангідрид, пил, окисли азоту, сірководень, аміак, сірковуглець, аерозолі хрому і марганцю, бензол, фенол, піридин, нафтадан.

Кольорова металургія забруднює атмосферу сполуками фтору кольорових і важких металів (часто у вигляді аерозолів), парами ртуті, сірчистим ангідридом, окислами азоту, окислом вуглецю, поліметалічним пилом, смолистими речовинами, вуглеводнями, що містять бенз(а)пірен.

Машинобудування і металообробка. Викиди в атмосферу підприємств цього профілю містять аерозолі сполук кольорових і важких металів, зокрема парів ртуті з парами органічних розчинників.

Нафтопереробна і нафтохімічна промисловість є джерелом таких забруднювачів атмосфери: сірководню, сірчистого ангідриду окису вуглецю, аміаку вуглеводнів, зокрема бенз(а)пірену.

Підприємства неорганічної хімії. Викиди в атмосферу містять окисли сірки й азоту, сірководень, аміак, сполуки фосфору, вільний хлор, оксид вуглецю.

Підприємства органічної хімії викидають в атмосферу велику кількість органічних речовин, що мають складний хімічний склад соляної кислоти, сполук важких металів, сажі й пилу.

Підприємства з виробництва будівельних матеріалів, забруднюють атмосферу пилом, що містить сполуки важких металів, фтору, двоокису кремнію, азбесту, гіпсу, тонкодисперсним скляним пилом.

Контрольні питання

1. Які головні складові повітря?
2. Як виділяють азот і кисень з повітря?
3. Що таке чисті приміщення?
4. Сфери застосування чистих приміщень.
5. Яка класифікація чистих приміщень у фармацевтичному виробництві?
6. Які особливості чистих приміщень?
7. Що таке забруднення повітря? Наведіть основні джерела забруднення повітря.

ТЕМА 8 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Класифікація композиційних матеріалів. Композити, армовані волокнами. Технологічний процес виготовлення волокнистих композиційних матеріалів. Матричні матеріали. Технологія виготовлення композиційних матеріалів

Композиційний матеріал (КМ) – це конструкційний матеріал (металевий, неметалевий або комбінований метал + неметал), що містить зміцнювальні елементи у вигляді порошків, ниток, волокон або пластівців більш міцного матеріалу.

Змінюючи об'ємний вміст компонентів (матриці та зміцнювача), можна отримувати КМ із заданими характеристиками міцності, модуля пружності, жароміцності, корозійної стійкості, а також магнітними, діелектричними, оптичними та іншими властивостями.

До композиційних належать матеріали, що відповідають таким критеріям:

- складаються з двох і більше компонентів, різних за хімічним складом і відокремлених видимою межею;
- властивості відрізняються від властивостей окремих компонентів і визначаються їх поєднанням;
- склад, властивості й розподіл компонентів задані заздалегідь;
- мають мікронеоднорідну структуру, але макрооднорідні властивості.

Необхідність створення композиційних матеріалів зумовлена потребою в отриманні спеціальних властивостей, вищих за показники традиційних матеріалів. Сучасні КМ характеризуються високою міцністю, жорсткістю, стійкістю до спарцювання, опором втомному руйнуванню, малою чутливістю до концентраторів напружень, а також жароміцністю й низкою інших унікальних характеристик, що робить їх ефективними для використання в різних галузях техніки, зокрема спеціального призначення.

Вимоги до компонентів композиційних матеріалів

Матеріал матриці повинен:

- забезпечувати можливість виготовлення деталей заданої форми;
- мінімально взаємодіяти зі зміцнювачем під час забезпечення міцного з'єднання матриця – зміцнювач;
- не зазнавати поліморфних перетворень у робочому інтервалі температур;
- мати відносне подовження у 3–4 рази вище за середню деформацію зміцнювача;
- захищати зміцнювач від дії навколишнього середовища;
- витримувати прикладені навантаження та забезпечувати перерозподіл внутрішніх напружень.

Матеріал зміцнювальної фази повинен:

- характеризуватися високою міцністю й модулем пружності;
- бути хімічностійким і термостійким;
- не зазнавати поліморфних перетворень у робочому температурному діапазоні;
- мати оптимальну геометрію: для волокнистих КМ відношення довжини до діаметра волокна повинно бути > 10 із діаметром < 1 мм; для дисперсно-зміцнених КМ розмір частинок становить 0,01–0,05 мкм.

Класифікація композиційних матеріалів

КМ поділяють на дві основні групи:

- матричні класифікуються за типом матриці (металева, керамічна, полімерна), видом армуючого елемента, його формою та орієнтацією у матриці;
- шаруваті поділяються на пластинчасті та композити типу «сендвіч».

Матричні матеріали

У ролі матриці використовують:

- метали й сплави (алюміній, титан, нікель та їхні сплави);
- тугоплавкі з'єднання (кераміку: оксиди, карбіди, нітриди тощо);
- полімери.

Вибір матриці залежить від умов експлуатації та вимог до міцності. Найбільший ефект підвищення міцності досягається під час використання пластичних і деформаційно-зміцнюваних металів.

Матричні матеріали умовно поділяють на три групи:

- металеві;
- керамічні;
- полімерні.

8.1 Композити, армовані волокнами

Найбільш велику і різноманітну за своїм складом групу складають композиційні матеріали, армовані волокнами. Це пояснюється тим, що в композитах цього типу вдається реалізувати найбільш високі міцносні й термічні характеристики, оскільки саме використання волокон дає найбільший зміцнюючий ефект. Для цієї групи композиційних матеріалів якнайповніше розроблені теоретичні уявлення про механізми зміцнення.

На рисунку 8.1 подано основні схеми армування волокнистих композитів (ВКМ), тобто схеми розташування волокон в матриці.

Матеріали для армування волокнистих композитів. Для отримання армованих волокнистих композиційних матеріалів використовують:

1) дріт з вуглецевих і легованих сталей, вольфраму, молібдену, берилію, титану, ніобію тощо;

- 2) волокна бору, карбїду кремнію, борсика, а також органічні, вуглецеві, скляні й керамічні волокна;
- 3) ниткоподібні кристали.

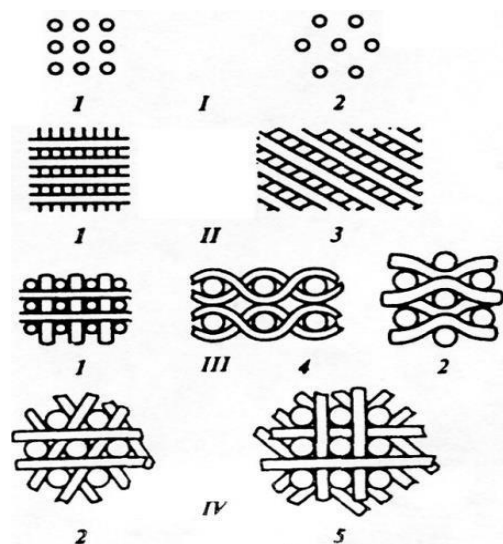


Рисунок 8.1 – Схеми армування композиційних матеріалів:

- I – односпрямована; II – двоспрямована; III – триспрямована;
 IV – чотириспрямована; 1 – прямокутне укладання волокон; 2 – гексагональне укладання волокон; 3 – косокутне укладання волокон;
 4 – із викривленими волокнами; 5 – система з ниток

Широко застосовується в якості зміцнювача композиційних матеріалів металевий дріт, що має хорошу технологічність, порівняно низьку вартість, високу міцність і пластичність. При цьому необхідні властивості використовуваного дроту на основі заліза легко досягаються звичайними методами термообробки.

Властивості дроту з вуглецевих сталей залежать від вмісту вуглецю і виду термообробки. Високі міцні властивості має дріт, що зазнав термообробки – патентування, яку проводять перед волочінням. Вона полягає в нагріві заготовки до 860–940 °С, витримці і ступінчастому охолодженні в соляних ваннах за температури 410–550 °С, а потім на повітрі або у воді. Структура є тонкопластинчастим перлітом, який після холодного волочіння деформується і зміцнюється. Такою обробкою досягається межа міцності 2 800–3 000 МПа.

Підвищують міцність вуглецевих сталей методом електротермічної обробки, яка полягає в швидкому нагріві (400 °С/с) до аустенітного стану, прокатці в рівчакових калібрах, охолодженні на повітрі і холодному волочінні. Швидкий нагрів призводить до неоднорідності структури по вуглецю. Тому в разі деформації й охолодження пластини цементиту спрямовано виділяються в основі фериту. Холодне волочіння орієнтує їх уздовж осі дроту. Виходить феритна основа, армована пластинами цементиту, що дає 20–30 % приросту

міцності сталі У8А. Недолік вуглецевих дротів – відносно низькі робочі температури (до 250 °С).

Дріт із неіржавних сталей також отримують за допомогою волочіння заготовок за підвищених температур. Перевага цих дротів – поєднання високих міцносних властивостей з хорошими пластичністю і корозійною стійкістю. Крім того, залежно від вмісту легуючих елементів і виду обробки можна отримувати дроти з різними структурами – аустенітною, аустенітно-мартенситною і мартенситною, і в широких межах регулювати міцність і пластичність.

Представниками сталей аустенітного класу є сталі Х18Н9Т, Х18Н10Т, аустенітно-мартенситного – 2Х15Н5АМЗ, і мартенситного – 3Х13, 4Х13. Високу міцність мають дроти з мартенситно-старіючих сталей. Особливістю цих сталей є висока пластичність в холодному стані під час їхнього загартування від температур аустенізації. У разі обробки холодом аустенітна структура перетворюється на мартенситну, що супроводжується підвищенням твердості і міцності. Завершальний етап у технологічному процесі – старіння, яке проводять під час нагріву до температури 450–500 °С впродовж 4–6 год. Інтерметалеві з'єднання, що виділяються під час старіння, сприяють підвищенню міцності сталі.

Здатність мартенситно-старіючих сталей зміцнюватися під час нагрівання дозволяє отримувати високоміцні композиційні матеріали. Це пов'язано з тим, що технологія виготовлення композиційних матеріалів передбачає нагрів композицій до температур 300–600 °С. При цьому дріт інших сталей знеміцнюється, а мартенситно-старіюча підвищує міцність до 3 500–4 000 МПа. Дріт із вольфраму і молібдену характеризується високими міцносними властивостями і модулем пружності, які зберігаються за підвищених температур. Для підвищення тривалої міцності і повзучості за підвищених температур вольфрам і молібден легують кремнелужними присадками, оксидом торію, ренієм тощо. За температури 1 100 °С найбільш високу тривалу міцність має дріт вольфраморенієвого сплаву ВР-20, а за 1 200 °С – вольфрам із домішками оксиду торію ВТ-15.

Для виготовлення композиційних матеріалів із низькою щільністю застосовують дріт берилію. Зі щільністю 1,850 г/см³ він має високу міцність і модуль пружності. Межа міцності на розтягування дроту берилію перерізом 127 мкм і 51 мкм складає відповідно до 1 336 МПа і 1 455 МПа, а межа плинності – 1 055 МПа і 130 МПа.

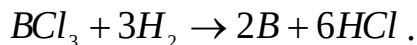
Дроти титану, ніобію і біметалів у композиційних матеріалах застосовуються обмежено у зв'язку з трудністю їх виготовлення.

Застосування волокон бору, карбіду кремнію і борсика обумовлено їхньою низькою щільністю, високими міцністю (2 500–4 000 МПа), модулем пружності (385–500 ГПа) і температурою плавлення.

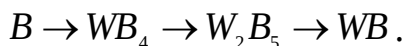
Волокна бору, карбіду кремнію перерізом до 150 мкм отримують осадженням їх із газової фази на нагріту до 1 100–1 200 °С прямим пропусканням струму вольфрамовий дріт перерізом 12,5 мкм в двокамерній печі. У першій камері відбувається дегазація і знежирення вольфрамового

дроту, в другій – осадження з газової суміші бору або карбіду кремнію. Співвідношення компонентів у газовій суміші залежить від діаметра отриманого волокна, діаметра вольфрамового дроту і розмірів реакційної камери.

Волокна бору отримують відновленням тетрахлориду бору воднем за такою реакцією:

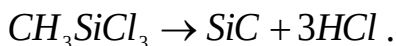


За рахунок взаємодії осідаючого бору з вольфрамом склад волокна змінюється за перерізом від поверхні до середини:



У разі тривалого нагріву серцевина складається переважно з WB_4 . Така нерівномірність фазового складу за перерізом волокна призводить до виникнення в серцевині стискуючих напруг, а на поверхні – напруг, що розтягують.

Під час осадження карбіду кремнію в якості початкової парогазової суміші використовують суміш метилтрихлорсилану CH_3SiCl_3 , аргону і водню. Карбід кремнію утворюється за сумарною реакцією:



У промисловому масштабі освоєний випуск волокон карбіду кремнію перерізом 100 мкм і міцністю 3–4 ГПа.

Карбід кремнію шаром завтовшки 3–5 мкм наносять також на волокна бору для підвищення їх жароміцності і відвертання взаємодії з деякими металевими матрицями, наприклад з алюмінієм. Отримувані таким чином волокна називаються борсиком. За підвищених температур на повітрі міцність волокон борсика значно вища, ніж бору. Наносять карбід кремнію на волокна бору за такою ж схемою, як і під час отримання волокон карбіду кремнію.

Органічні волокна мають високу міцність і жорсткість завдяки витягнутим уздовж осі волокон макромолекулам полімеру. Найбільш високі за міцністю показники мають волокна полібензамідів і поліамідгидразидів і зберігають їх за підвищених температур. Поліпіромелитимідне волокно арімід з міцністю 500 МПа і відносним подовженням на розрив 8–12 % після витримки за температури 300 °C зберігає 74 % початкової міцності, а за температури 400 °C – 35 %. Усі вживані органічні волокна стійкі проти дії кислот, лугів і органічних розчинників.

Більшість органічних волокон отримують продавлюванням розплавів або розчинів полімерів через тонкі отвори з подальшим твердінням витікаючих рідких струменів. Твердіння може відбуватися в результаті охолодження або випару розчинника.

Волокна вуглецю за високими міцністю і модулем пружності, низькою щільністю і за питомою міцністю перевершують усі жаростійкі волокна.

Так, високоміцні волокна вуглецю мають межу міцності на розтягування 2 500–3 500 МПа і модуль пружності 200–700 МПа зі щільністю 1,600–1,800 г/см³, а також високі теплостійкість і електрофізичні властивості (від напівпровідників до провідників з провідністю металів).

Отримують волокна вуглецю з органічних волокон за допомогою термообробки. Основними видами сировини слугують віскозні і поліакрилонітрильні (ПАН) волокна, а також пеки, багаті вуглецем, і фенольні смоли, з яких спочатку отримують органічні волокна. Для отримання високоміцних волокон із пеків і фенольних смол використовують спеціальні технологічні схеми. Проте під час використання пеків виділяються канцерогенні речовини. Тому переважно для виготовлення волокон вуглецю застосовують волокна віскози і поліакрилонітрилу.

Скляні волокна невисокої щільності мають міцність 1 000–6 000 МПа, мають високі теплостійкість, хімічну стійкість, низьку теплопровідність і низький КТР. Властивості скляних волокон визначаються складом, технологією виготовлення і діаметром волокна. Широко застосовуються для виготовлення волокон такі стекла: безлужні алюмоборосилікатні (тип Е), лужні (тип А), малолужні (тип С) і кремнеземні.

Виготовляють скляні волокна двох видів: безперервні і штапельні. Перший вид характеризується прямолінійністю і необмеженою довжиною, другий – хаотичною хвилястістю і невеликою довжиною. Вид волокон залежить від способу їх виготовлення. Використовують три способи виготовлення скляних волокон: витягування з розплаву через філ'єри, витягування зі скляних штабиків під час їх нагрівання, руйнування струменя скломаси під дією відцентрових сил, потоку повітря, газу або пари.

Найбільш широке застосування знаходить спосіб витягування волокон з розплаву через філ'єри за схемою, поданою на рисунку 8.2. Скляні кульки з бункера (1) надходять у плавильний пристрій (2), де розплавляються і видавлюються через систему платинових філ'єр, що підігріваються (3). Після виходу з філ'єр безперервні нитки з'єднуються в пасмі (4), обробляються замаслювачем (5) і накручуються на бобіну (6). Замаслювач застосовують для зниження абразивної дії волокон один на одного. Використовують два види замаслювачів: пасивні і активні. Пасивні замаслювачі зменшують абразивну дію і погіршують адгезію під час виготовлення композиційних матеріалів, тому їх необхідно видаляти перед додаванням у матрицю. Активні замаслювачі виконують подвійну функцію: зменшують абразивну дію і посилюють адгезію волокна до матриці.

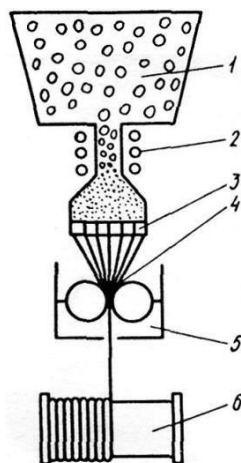


Рисунок 8.2 – Схема установки для отримання скляних волокон витягуванням із розплаву: 1 – бункер зі скляними кульками; 2 – плавильний пристрій; 3 – філ'єри; 4 – облаштування формування пасма; 5 – замаслювач; 6 – приймальна бобіна

В якості пасивних замаслювачів використовують емульсії парафіну, крохмалю або машинну олію, в якості активних – метало- або кремнієорганічні з'єднання.

Іноді для підвищення стійкості скляних волокон до стирання, поліпшення міцносних характеристик і забезпечення надійного зв'язку волокон із матрицею на їх поверхню наносять покриття з цинку, нікелю, міді або заліза двома способами: з парової фази і з розплаву. У першому випадку волокно простягають через камеру, заповнену парами металу, в другому – пропускають через розплав металу.

Керамічні волокна застосовують для виготовлення жароміцних і теплозахисних композиційних матеріалів. Вони складаються з тугоплавких хімічно інертних з'єднань: Al_2O_3 , ZrO_2 , BN , B_4C , $Al_2O_3-Cr_2O_3$, $Al_2O_3-SiO_2$. За структурою керамічні волокна діляться на полі- і монокристалічні. Полікристалічні волокна мають структуру порошкової безпоруватої кераміки з неорієнтованими зернами. Вони мають переваги порівняно з монокристалічними: значно дешевші, характеризуються більшою однорідністю і меншим розкидом міцності, кращою технологічністю, що визначає їх переважне застосування. Міцність керамічних волокон залежить від складу і складає 1 220–2 450 МПа, модуль пружності – 90–480 ГПа.

Отримувати керамічні волокна можна трьома методами: екструзією в'язкого металоорганічного розчину, сушкою тонкої плівки металоорганічного розчину (плівковий метод) і деформацією порошкових сумішей.

Найбільш поширений метод екструзії, що полягає в приготуванні суспензії колоїдного розчину металоорганічної сполуки, формуванні волокна і випаленні для його ущільнення і стабілізації структури. Так, для отримання полікристалічних волокон оксиду алюмінію використовують суміш порошку формоацетату алюмінію $Al(OH)(CHO_2) \cdot (C_2H_3O_2)$ з водою (1 : 1) із додаванням 10-відсоткового розчину винної кислоти. Суміш нагрівають до 50–80 °С у

вакуумі для видалення повітря, води і залишків кислоти, що супроводжується підвищенням в'язкості до 200–250 Па·с. Потім розчин заливають у резервуар пристрою, схема якого наведена на рисунку 8.3. Із резервуару (1) рідина, що знаходиться під тиском азоту 10–12 МПа, надходить у шестерний насос (2), який створює необхідний тиск, вимірюваний манометром (3). Потім рідина через фільтр (4), що затримує тверді частинки, надходить на філь'єри (5), розташовані в термостаті (6) для підтримки стабільної в'язкості розчину. Філь'єра є платиновою скляночкою перерізом 12 мм, у дні якої завтовшки 0,5 мм є більше 15-ти отворів перерізом 127 мкм. Волокна, що виходять із філь'єр потрапляють у потік гарячого повітря, де відокремлюється вода і підвищується міцність волокон. Намотування на барабан (7) здійснюється з натягненням, за якого діаметр волокна зменшується від 127 до 10–25 мкм. Після сушки волокна повільно нагрівають до 1 500 °С. За температури 500–700 °С вигорають органічні речовини і залишається аморфний оксид алюмінію, з 1 000 °С утворюється кристалічний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, у разі 1 500 °С – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

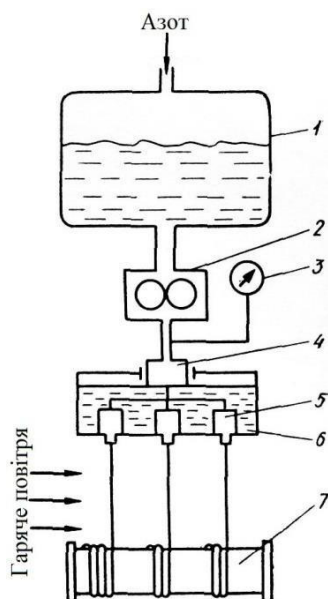


Рисунок 8.3 – Схема установки для отримання безперервних неорганічних волокон: 1 – резервуар; 2 – насос; 3 – манометр; 4 – фільтр; 5 – філь'єри; 6 – термостат; 7 – барабан

Ниткоподібні кристали – це дискретні волокна з монокристалічною структурою, діаметром до 10 мкм і співвідношенням довжини до діаметра 20–100. Міцнісні характеристики ниткоподібних кристалів залежать від стану поверхні, наявності внутрішніх дефектів, діаметрів волокна і частинок матеріалу, з якого вони виготовляються. За використовуваними для їхнього виготовлення матеріалами вони розділяються на дві групи: металеві і керамічні.

Межа міцності металевих ниткоподібних кристалів на розрив досягає 13,4 ГПа з подовженням до 4,9 %, керамічних – 40 ГПа, а модуль пружності – 1 000 ГПа, що перевищує міцнісні характеристики волокон іншого виду, виготовлених із таких же матеріалів.

Під час виготовлення композиційних матеріалів перевагу віддають керамічним волокнам, оскільки вони інертні до матеріалу матриці, знеміцнюються за більш високих температур і мають більш високу питому міцність.

Виробляють ниткоподібні кристали за допомогою вирощування із покриттів в електричному полі, осадження з газової фази, хімічного методу, кристалізації з розчинів.

Осадження з газової фази ґрунтується на переході речовини в пароподібний стан сублімацією або випаром із подальшим масоперенесенням через газову фазу і конденсацією в зоні охолодження.

Схема простої кристалізаційної камери подана на рисунку 8.4. Камера забезпечена пристроєм для керування градієнтом температур між зонами випару (3) і конденсації (2). У печі розташовують ампулу (1) з початковою речовиною (4) так, що одна частина ампули з речовиною розташовується в камері випару, а інша частина в холоднішій зоні – зоні конденсації. Речовина випаровується і переміщується в холоднішу зону, де і відбувається зростання ниткоподібних кристалів. Швидкість зростання і властивості кристалів залежать від градієнта температур, тиску пари і міри чистоти початкових речовин.

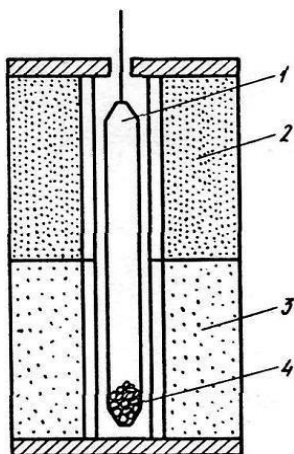


Рисунок 8.4 – Схема установки для отримання ниткоподібних кристалів осадженням із газової фази

Зростання ниткоподібних кристалів із газової фази обумовлене наявністю на поверхні підкладки виходів дислокацій. Атоми осідаючої речовини приєднуються до незаростаючої сходинки на виході дислокацій, що призводить до її обертання і зростання кристала.

Метод осадження з газової фази дозволяє отримувати ниткоподібні кристали багатьох металів і з'єднань діаметром від сотих мікрметра до 40 мкм і завдовжки до декількох сантиметрів. Для отримання ниткоподібних кристалів тугоплавких з'єднань цей метод не застосовують у зв'язку зі складністю дотримання параметрів процесу за високих температур.

Широке промислове застосування має метод осадження з парогазової фази ниткоподібних кристалів оксидів, карбідів і бориду діаметром 5–10 мкм і завдовжки до декількох сантиметрів.

Метод ПЖК ґрунтований на тому, що речовина, яка кристалізується, концентрується в проміжній рідкій фазі, перенасичує її і виділяється в твердому стані на межі «рідина – тверда фаза». Наприклад, під час вирощування ниткоподібних кристалів кремнію (рис. 8.5) на кремнієву підкладку (3) наносять рідку краплю золота, що знаходиться за температури кристалізації, при цьому утворюється розчин (2) «золото – кремній». Над підкладкою з рідкою краплею пропускають пари кремнію (1), які конденсуються в краплі розплаву, перенасичують його атомами кремнію, надлишок яких виділяється на межі розділу «рідина – підкладка». Це призводить до зростання кристала кремнію (4). Розмір кристала визначається за діаметром краплі розчину, а швидкість зростання – за швидкістю кристалізації речовини, що надходить до поверхні краплі.

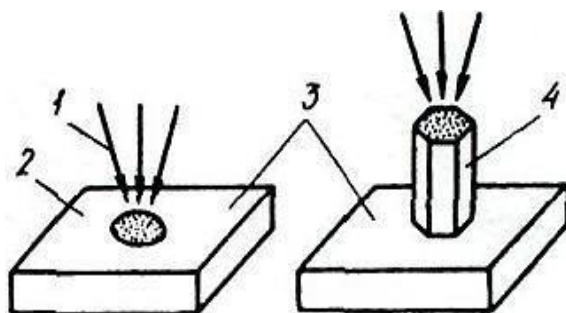


Рисунок 8.5 – Схема росту кристалів кремнію (ПЖК)

8.2 Технологічний процес виготовлення волокнистих композиційних матеріалів (ВКМ)

Технологічний процес виготовлення ВКМ містить такі етапи:

- підготовка армуючих матеріалів (волокон, дроту, вусів);
- формування армуючих елементів із підготовлених матеріалів;
- виготовлення матриці з доданими армуючими елементами (безпосередньо отримання композиту).

Ниткоподібні кристали, що утворюються в процесі вирощування, можуть істотно відрізнятися за досконалістю кристалічної будови та кількістю поверхневих дефектів. Тому після отримання їх сортують за розмірами й формою за допомогою ультразвуку або у спеціальних апаратах повітряного відмучування. Сортування за розмірами часток здійснюють також рідинними та повітряними методами.

Із метою запобігання пошкодженню ниткоподібних кристалів під час переробки та для покращення їх змочуваності матричним матеріалом на поверхню наносять спеціальні покриття. Для цього застосовують хімічні, парофазні методи або метод розпилення.

Армуючі елементи додають у матрицю як в орієнтованому, так і в неорієнтованому вигляді, формі окремих волокон, пучків, тканих і трикотажних сіток, повсті, паперу, матів тощо.

Підготовку армуючих елементів умовно поділяють на два етапи:

1. Перший етап – поверхнева обробка.

Вона проводиться для підвищення адгезійної взаємодії армуючого елемента з матрицею. Для цього застосовують хімічне або електрохімічне очищення, а також миття. Хімічне й електрохімічне очищення здійснюють для видалення окалини, жирових домішок та оксидних плівок розчинами різних кислот. Для інтенсифікації процесу використовують ультразвук або електричний струм. Миття виконують зануренням у ванну, струминним методом, очищенням парою чи циркуляцією миючих розчинів, що містять луги та поверхнево-активні речовини.

2. Другий етап – формування армуючих елементів.

Під час виготовлення композиційних матеріалів необхідно надати армуючим елементам певне просторове розташування в матриці. Це забезпечується завдяки використанню джгутів, тканих і трикотажних сіток, стрічок або повсті.

Металеві, органічні, вуглецеві й скляні волокна формують у джгути з регламентованим інтервалом і просочують рідким металом.

Для отримання матеріалів з ізотропними властивостями в площині застосовують ткані сітки, що утворюються перехресним переплетенням волокон. Недоліком тканих сіток є зменшення міцності в ділянках перетину дротів, виготовлених із пластичних металів.

Трикотажні сітки позбавлені цього недоліку: їх виробляють із високоміцного загартованого металевого дроту. Пружна петельна структура таких сіток зменшує контактні напруження й кількість контактів.

Дріт із берилію та титану через високу жорсткість не використовується для виготовлення сіток.

Іншим різновидом армуючих елементів є стрічки та повсть із неорієнтованих волокон. Їх отримують методом войлокування – рідинного, повітряного, гравітаційного або вакуумного.

Схема рідинного войлокування (рис. 8.6) передбачає подачу суспензії волокон у бак (1), звідки вона надходить на вологопоглинальну стрічку (2). Переміщення стрічки здійснюється за допомогою роликів (3), при цьому вона проходить над камерою відсмоктування рідини (6). Сформована повсть ущільнюється притискними валиками (4) та, за необхідності, зазнає спікання в печі (5).

Армуючі елементи з вуглецевих волокон отримують в процесі їх виготовлення у вигляді джгутів, повсті, стрічки і тканини різноманітного асортименту. Форма армуючого елемента визначається геометрією початкового матеріалу – віскозних і поліамід-нітрильних волокон.

Найбільш перспективні армуючі елементи, отримані в'язанням сіток об'ємного плетіння, і комбіновані сітки, що складаються з різних волокон. Вони забезпечують необхідну спрямованість міцносних властивостей композиційних матеріалів.

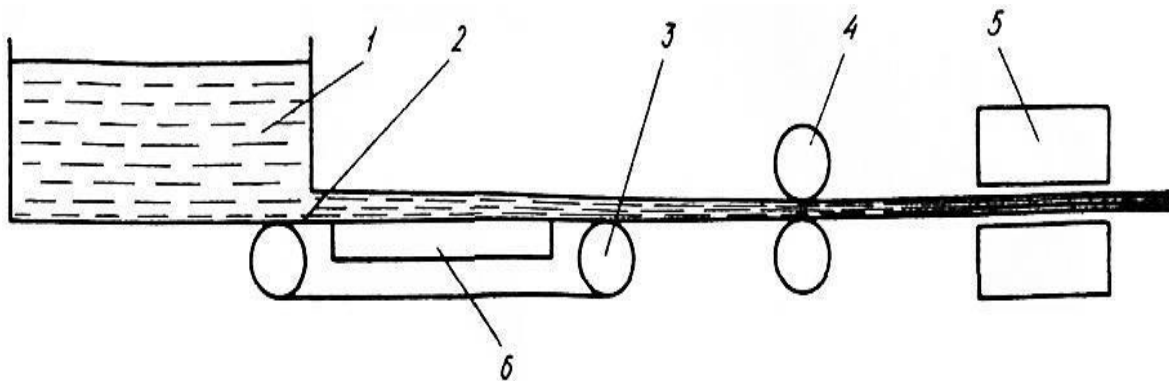


Рисунок 8.6 – Схема рідинного войлокування: 1 – бак;
2 – вологопоглинальна стрічка; 3 – ролики; 4 – притискні валики;
5 – піч спікання; 6 – камера відсмоктування рідини

8.3 Матричні матеріали

У виробках, що не призначені для потреб космічної чи військової техніки, армування композитів волокнами здійснюють переважно в поєднанні з полімерними матрицями. Дослідження властивостей металевих, скляних та керамічних матриць показало, що застосування принципів створення композицій з урахуванням різної природи початкових матеріалів дає можливість суттєво поліпшити низку їх експлуатаційних характеристик.

Разом із підвищенням механічних властивостей за кімнатної температури враховують і можливість використання таких матеріалів за високих температур. Полімерні матриці витримують тривалу експлуатацію за температур не вище 250 °С, тоді як метали, армовані волокнами, а також кераміка з армуванням здатні зберігати працездатність до 1 200 °С (залежно від системи «волокно – матриця»).

Основою полімерних композиційних матеріалів традиційно є термореактивні полімери, що схильні до старіння. Найбільш поширеними матрицями нині залишаються ненасичені поліефірні (UP) та епоксидні смоли (EP), призначені для роботи в умовах значних механічних навантажень (табл. 8.2). У початковому стані ці смоли вже мають просторово-сітчасту структуру. Інші полімерні смоли – вуглеводневі, акрилові, фенольні, меламінові, силіконові – також зміцнюються волокнами протягом тривалого часу.

Таблиця 8.2 – Властивості матричних компонентів композиційних матеріалів

Матеріал	Щільність γ , т/м ³	Межа міцності σ_B , МПа	Питома межа міцності Σ вуд., км	Модуль пружності Е, ГПа	Питомий модуль пружності, вуд., км
Металеві матриці					
МЛ12(Mg-Al-Zr)	1,81	250	14,1	44	2 480
Д16(Al-Cu-Mg)	2,78	520	19,1	71	2 606
В95(Al-Zn-Mg-Cu)	2,85	570	20,4	71	2 542
ВТ1-0 (Ti)	4,51	400	9,1	105	2 376
ВТ6С(Ti-Al-V)	4,43	1000	23,0	120	2 764
ХН77ТЮР(Ni-Cr)	8,20	1030	12,8	210	2 613
Полімерні матриці					
Епоксидні смоли	1,1–1,2	30–90	2,78–8,30	2,5–3,5	230–300
Поліаміди аліфатичні	1,1	50–90	4,64–8,35	1,5–3,8	115–210
Поліетилен	0,96	20–45	2,1–4,78	0,7–1,1	74–116
Поліміди	1,3–1,4	90–130	6,8–9,8	1,5–4,0	110–300
Полікарбонати	1,2	60–70	5,1–5,9	2,5	212
Полиефіри	1,2–1,35	30–70	2,5–5,5	2,8	210–220

Подальший розвиток технологій привів до створення армованих волокнами пластомерів та еластомерів, які застосовують, наприклад, для виготовлення транспортерних стрічок і автомобільних шин.

Механічні властивості полімерних матриць визначаються співвідношенням пружних і в'язкопружних процесів, домінування яких залежить від структури полімеру, величини й тривалості навантаження та температури. Діаграма розтягування має нелінійний характер: крім пружної деформації, у ній спостерігається зростаюча з навантаженням пластична деформація. Під час розвантаження виникає гістерезисна петля. Затверділі полімери з яскраво вираженою просторовою сітчастою структурою є більш крихкими, ніж ті, де ця сітка менш помітна. Для полімерних матриць характерні такі параметри:

- межа міцності у разі розтягування – 50–100 Н/мм²;
- модуль пружності – 2–4 кН/мм²;
- відносне подовження у разі розриву – 2–7 %.

Для армування полімерів застосовують переважно безлужні скляні волокна (GFR-пластики). Волокна з графіту, бору або металевого дроту використовують у конструкційних полімерних композитах для деталей, що

працюють під високим навантаженням (наприклад, полімери, армовані графітом – FR).

Основною властивістю металів і сплавів, яка використовується під час створення армувальних волокон, є в'язкість, що передається композиційному матеріалу. Проте низка поєднань «матриця – волокно» не знайшли практичного застосування через технологічні труднощі виготовлення волокон і високу собівартість композиту. Зокрема, досліджуються причини обмеженої взаємної розчинності компонентів у системі «Cu-матриця – W-волокно». Нині основні зусилля спрямовані на вдосконалення легких і жароміцних сплавів на основі титану та нікелю. Передбачається використання таких сплавів, армованих волокнами, у лопатках турбін, що дозволить підвищити робочу температуру до 1 200 °C.

Найбільш перспективним армувальним матеріалом вважається графітове волокно, проте його практичне застосування обмежується значною варіабельністю властивостей. Раніше для армування легких сплавів використовували волокна з бору та сталевого дроту, а для жароміцних – дріт з вольфраму та молібдену.

Керамічні та силікатні матеріали відрізняються від металів високими температурами плавлення, значною міцністю під час стискання, стійкістю до повзучості й окиснення, що забезпечує їхню працездатність за високих температур. Проте їм властива низька в'язкість і пластичність, а також висока чутливість до дефектів поверхні (рисок, насічок), які різко зменшують їхню міцність під час розтягування, вигину й ударних навантажень. У цих матеріалів область пружних деформацій тягнеться аж до руйнування, причому відносне подовження під час розриву навіть за високих температур залишається малим.

Крихкість скляних і керамічних матриць можна зменшити додаванням у них в'язких металевих волокон, що перешкоджають поширенню тріщин, підвищують теплопровідність і, відповідно, термічну міцність композитів. Значне підвищення міцності досягається за умови $E_f > E_m$, де E_f – модуль пружності волокна, E_m – модуль пружності матриці. Наприклад, модуль пружності Al_2O_3 становить $\sim 4 \cdot 10^5$ Н/мм², тому ефект зміцнення можливий лише за використання металів типу W, Ir або Re.

Відомим, але технологічно складним способом підвищення міцності дешевих металевих волокнистих композитів є попереднє напруження дроту, що створює стискуючі напруження в матриці.

8.4 Технологія виготовлення композиційних матеріалів

Технологія виготовлення композиційних матеріалів спрямована на вирішення таких основних завдань:

- забезпечення надійного зв'язку між армувальним елементом і матрицею;
- рівномірний розподіл армувальних елементів у матриці відповідно до заданої схеми або збереження їх просторового розташування в готовій структурі;

– запобігання корозійним, механічним та іншим видам пошкоджень композиційної системи.

Існують дві принципові технологічні схеми поєднання волокон і матриці під час виготовлення композиційних матеріалів:

- твердофазна;
- рідкофазна.

Принципова схема виготовлення ВКМ подана на рисунку 8.7.

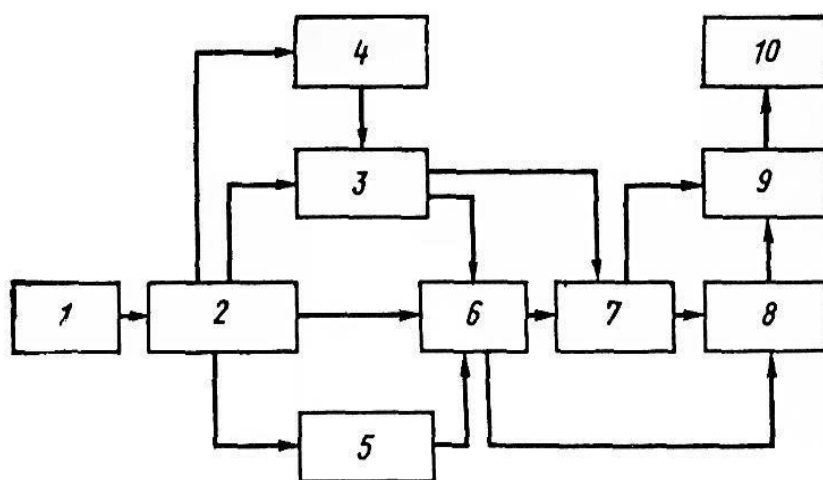


Рисунок 8.7 – Технологічна схема виготовлення волокнистих композитів: 1 – виготовлення волокон; 2 – попередня обробка волокон (чищення, нанесення покриття); 3 – паралельне орієнтування волокон; 4 – покриття волокон матеріалом матриці; 5 – виготовлення тканини, матів; 6 – з'єднання волокон у матриці; 7 – ущільнення (тиск, нагрів); 8 – термообробка; 9 – випробування; 10 – застосування

Твердофазний спосіб полягає в механічному з'єднанні волокна і матриці у вигляді порошку або фольги з подальшим пресуванням методом гарячого пресування, дифузійного зварювання, екструзії або вальцювання. Після деформації матеріал може зазнавати спікання для підвищення міцносних властивостей. Недоліки способу – можливість ушкодження волокон і їхня взаємодія з матрицею під час спікання.

Рідкофазний спосіб передбачає розплавлення матеріалу матриці. Широко застосовують просочення, оскільки проникнення розплаву в пучки волокон або мати з дисперсних неорієнтованих волокон не призводить до значних розривів армуючих волокон і зміни форми армуючих компонентів. Просочення успішно застосовують під час виготовлення композиційних матеріалів на основі легкоплавких металів *Al*, *Cu*, *Ni*, *Ag* і волокон, які добре ними змочуються. Для поліпшення якості матеріалу просочення проводять у вакуумі.

Більше тугоплавкі метали зазнають гарячого пресування за наявності рідкої фази. Отримані заготовки прокатують або видавлюють в гарячому стані. Труднощі виникають під час обробки композицій з неорієнтованими

волокнами, які можуть руйнуватися. Якщо волокна орієнтовані, то екструзію і вальцювання можна проводити уздовж волокон, не руйнуючи їх.

Іноді застосовують і третій спосіб виготовлення композиційних матеріалів – спосіб осадження і напilenня. Процес осадження полягає в хімічному або електролітичному осадженні матеріалу матриці на зміцнювач з пари або розчину. Після нанесення покриття великої товщини композиція зазнає ущільнення. В процесі осадження в матеріалі завжди залишаються порожнечі, що спричиняє необхідність подальшого ущільнення композиції. Напilenня використовують для отримання композиційних матеріалів за такою схемою: напilenня матеріалу матриці на оправку, укладання волокон в один шар, напilenня матеріалу матриці, повторне одношарове укладання волокон тощо до досягнення необхідної товщини композиційного матеріалу. Завершальним етапом є видалення оправки і за необхідності – механічна обробка деталі.

Серед твердофазних способів для отримання композиційних матеріалів, армованих безперервними і дискретними волокнами, матами, сітками тощо широко застосовуються способи порошкової металургії, що дозволяють отримувати композиційні матеріали із заданою поруватістю шляхом зміни в широкому діапазоні концентрації волокна. Зазвичай застосовують традиційну технологічну схему: змішування, сушку, пресування, спікання і механічну обробку.

Змішування – відповідальна операція, яка здебільшого визначає властивості композиційного матеріалу, може здійснюватися механічним і хімічним способами.

Рівномірний розподіл компонентів в композиційних матеріалах досягається під час змішування в конусних, Y-подібних змішувачах і змішувачах зі зміщеною віссю. Застосування для змішування кульових млинів і барабанних змішувачів викликає грудкування волокон. Більш рівномірний розподіл компонентів досягається під час мокрого змішування в спирті, бензині або воді. Хімічний спосіб змішування, що полягає в осадженні матричного матеріалу на поверхню волокон із розчинів хімічних сполук, дозволяє рівномірно розподілити компоненти, але має низьку продуктивність.

Після мокрого або хімічного змішування суміш сушать за температури 100–120 °С. Якщо компоненти відрізняються за щільністю, сушку виключають із технологічного процесу з метою відвертання розділення компонентів під час засипки і формування заготовок.

Для формування заготовок застосовують пресування в сталевих пресформах, гаряче гідростатичне пресування, екструзію, вальцювання, віброущільнення, шликерне литво і ущільнення вибухом.

Під час пресування в сталевих пресформах тиск пресування визначається властивостями вживаних волокон. Якщо суміш містить металеві волокна, тиск може бути вищий, ніж під час пресування композиції з керамічними волокнами. При цьому необхідно враховувати, що наявність в суміші жорстких волокон перешкоджає рівномірному ущільненню матриці.

Значно зростає рівномірність ущільнення заготовок під час гідростатичного пресування. Цей метод доцільно використати під час пресування заготовок з орієнтованими волокнами, що дозволяє зберегти заданий розподіл волокон в матриці. Процес гідростатичного пресування композиційних матеріалів аналогічний пресуванню звичайних порошкових сумішей.

Способом екструзії можна отримувати заготовки двох видів. Один вид заготовок отримують продавлюванням через мундштук шихти, що складається з суміші компонентів і пластифікатора, інший – гарячою екструзією порошкових пресовок з суміші матричного матеріалу і зміцнювача. Заготовки цього виду можуть застосовуватися і як готові вироби. Так, наприклад, під час виробництва титаноберилієвого композиційного матеріалу брикетовані в сталевих оболонках суміші порошків титана і берилієвого дроту зазнають екструзії за температури 370–350 °С, а отримані прутки – вальцюванню і куванню. Основна перевага цього способу – низька температура процесу, яка запобігає утворенню інтерметалідів, виробів, що зменшують міцність.

Вальцюванням суміші можна отримувати великі за шириною і довжиною заготовки композиційних матеріалів із рівномірним розподілом щільності за перерізом заготовки, а також армовані стрічки і листи. Схема процесу вальцювання подана на рисунку 8.8. Між валками прокатного стану (5) ущільнюються матричні матеріали у вигляді стрічок (1), (4) або порошки і армуючі компоненти у вигляді дискретних (2) або безперервних (3) волокон (сітки, тканини).

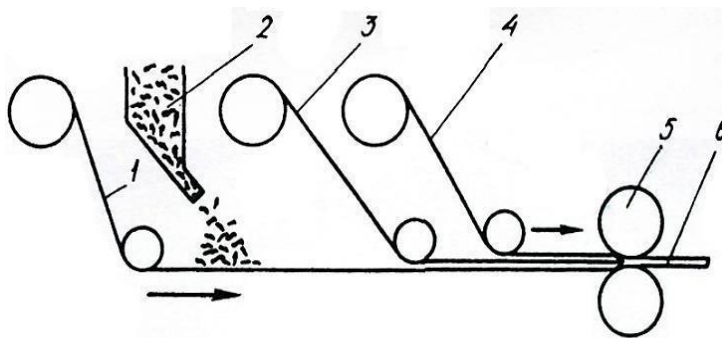


Рисунок 8.8 – Схема процесу вальцювання композиційних матеріалів

У разі спільної пластичної деформації волокна вдавлюються в пластичнішу матрицю, а матричний матеріал заповнює усі мікропорожнечі заготовки і навіть мікротріщини на поверхні волокон, що підвищує їхню міцність. Під час отримання композиційних матеріалів (6) вальцюванням необхідно враховувати, що у разі подовжнього вальцювання деформація заготовки не має бути причиною розриву волокон. Так, за такого вальцювання допустима деформація композиції алюміній – сталевий дріт складає 25 %. Під час поперечного вальцювання допускається деформація до 80 %, оскільки на

волокна не діє розтягуюча напруга. Проте за поперечного вальцювання об'єм зміцнювача допускається меншим (до 15 % об'єму), ніж у разі подовжнього.

Прикладом застосування вальцювання може бути процес отримання композиційного матеріалу – алюмінія – нержавіючі або мартенситно-старіючі сталі. В цьому випадку технологічний процес містить складання пакету, що складається з шарів матричного матеріалу і волокон, які чергуються, вміст яких за подовжнього вальцювання досягає 90 %, а у разі поперечного – 15 %. Потім проводять укладання пакетів у контейнери з листової сталі, які вакуумують і герметизують. Вальцювання ведуть за температури 450–500 °С. При цьому сумарне обтискання у разі подовжнього вальцювання складає 40–60, у разі поперечного – 70–80 %. Поперечне вальцювання застосовують також для отримання композиційних матеріалів на основі алюмінію, армованого борними, скло- і полікристалічними волокнами.

Метод протягнення (волочіння) слугує для безперервного механізованого виготовлення GFR-напівфабрикатів (склопластиків). Цей спосіб можна використати для виробництва металевих напівфабрикатів, армованих волокном, проте нині він тільки випробується. Під час виробництва круглих, плоских заготовок і профілів рівниця GFR через проводку потрапляє в сушарну піч, а потім у ванну, наповнену смолою. Після цього рівницю пропускають через сопла, які надають пасму остаточної форми. Між соплами поставлені печі для полімеризації і желювання. Процес здійснюють на протяжних установках вертикального і горизонтального типів (рис. 8.9).

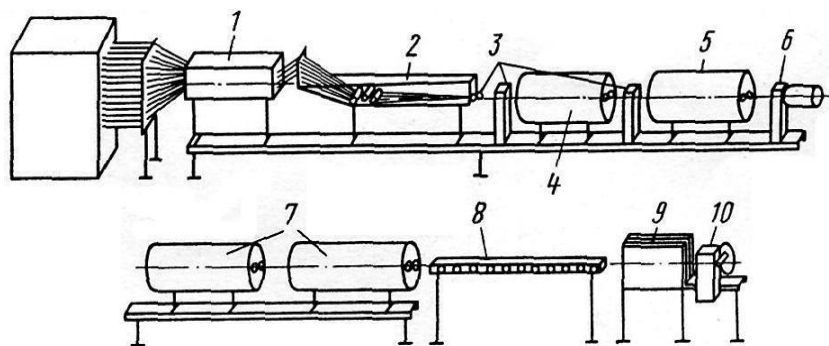


Рисунок 8.9 – Схема установки для волочіння прутків і профілів із склопластиків: 1 – попередня сушка; 2 – ванна зі смолою; 3 – формуюче сопло; 4 – печі для полімеризації; 5 – гелієва піч; 6 – формуюче сопло; 7 – печі для подальшого зміцнення; 8 – холодильник; 9 – пристрій, що тягне; 10 – пристрій для різання

Пристрої для затвердіння (високочастотний нагрів, печі для повторного затвердіння), охолодження, витяжки і різання зосереджені в одній установці. У вертикальних установках виключено провисання пасма і нерівномірний розподіл смоли її поверхнею. Швидкість протягу складає декілька метрів на хвилину.

Аналогічним чином можна отримати труби діаметром від 12 мм з товщиною стінки від 2 мм. Для цього просочена смолою рівниця простягається через металевий стрижень, який дістає до останнього формуючого сопла. За ним розташований пристрій для додаткової поперечної навивки просоченою смолою рівниці або ткані стрічки.

Під час виготовлення плоских заготовок, а також заготовок із подовжнім і поперечним рифленням застосовують мати із скляного шовку (рис. 8.10). На целофанову плівку, що розмотується, наливають тонкий шар смоли, в яку занурюють і довгий час просочують мати. Згори мати вкривають ще однією плівкою і після видалення повітря цей пакет прокатують. Отримана у такий спосіб заготовка проходить через нагрівальну камеру, в якій високополімерна матриця твердне. У нагрівальній камері знаходиться формуючий пристрій (фасонні валки, ланцюги зі стрижнями). Установки такого типу мають довжину до 80 м і швидкість простягання до 4 м/хв. Звичайна ширина заготовки, що випускається – до 3 м.

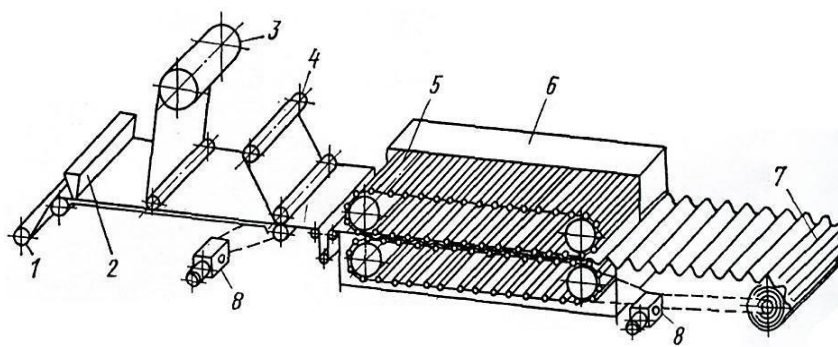


Рисунок 8.10 – Схема установки для виробництва плит зі склопластиків з поперечним рифленням: 1 – целофан (нижній); 2 – нанесення смоли; 3 – мат зі скловолокна; 4 – целофан (верхній); 5 – формуючі гусеничні ланцюги; 6 – камера для затвердіння; 7 – намотка; 8 – привід

Просочення армуючих елементів рідкою металевою фазою широко застосовують під час отримання металевих композиційних матеріалів. Перевага просочення полягає в можливості отримання безпоруватих матеріалів точних геометричних розмірів з необхідним розподілом зміцнювача. Проте застосування цього способу обмежується через високу реакційну здатність деяких волокон з розплавленими металами. Крім того, для отримання якісних композиційних матеріалів потрібна хороша змочуваність волокон розплавами матричних матеріалів. Із метою зменшення взаємодії волокон із розплавами і підвищення їх змочуваності на волокна наносять різні покриття або легуючі матричні матеріали.

Процес просочення можна проводити розплавом за нормального тиску, у вакуумі і під тиском.

Найбільш простим способом є просочення розплавом за нормального тиску, яке дозволяє отримувати заготовки різної конфігурації і складу. В цьому

випадку зазвичай проводять укладання волокон у форму і заливають їх розплавленим металом або сплавом. Проте цей спосіб має недолік в тому, що у разі вмісту 40 % волокон у матриці з'являються порожнечі і поруватість, що утворюються через брак компенсації ливарної усадки сплаву. Одним з варіантів цього способу є безперервне просочення (рис. 8.11). У цьому випадку волокна (1) надходять у ванну із розплавом металу (3), не стикаючись один з одним. Потім проходять через філ'єру (2), що забезпечує необхідний профіль виробу, і надходять у кристалізатор (4), де і відбувається твердіння композиційного матеріалу (5). У такий спосіб отримують композиційний матеріал магній – борне волокно.

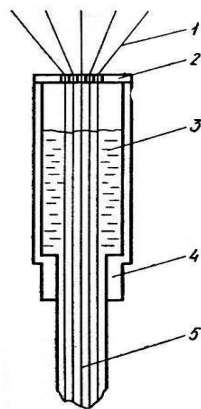


Рисунок 8.11 – Схема отримання композиційних матеріалів безперервним просоченням

Просочення у вакуумі або під тиском застосовують у разі поганої змочуваності волокон розплавом матричного матеріалу і необхідності отримання високощільних композиційних матеріалів.

Контрольні питання

1. Які матеріали використовують як матриці та на які групи їх поділяють?
2. Які схеми армування застосовуються у волокнистих композитах?
3. Які основні завдання вирішує технологія виготовлення композиційних матеріалів?
4. У чому полягає відмінність між твердофазними та рідкофазними технологічними схемами виготовлення КМ?
5. Які методи формування заготовок застосовуються у разі твердофазного способу (пресування, екструзія, вальцювання, протягнення)?
6. У чому полягає суть методів просочення волокон та які умови підвищують їхню ефективність?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Загальна хімічна технологія / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. – Львів : Міносвіти та науки України ; Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
2. Іванов С. В. Загальна хімічна технологія : навчально-метод. комп. / С. В. Іванов, П. С. Борсук, Н. М. Манчук. – Київ : НАУ, 2007. – 286 с.
3. Фізична хімія / Е. І. Ковалевська, В. В. Манк, Л. С. Воловик [та ін.]. – Київ : Міносвіти України, 2007. – 196 с.
4. Макаренко О. Г. Загальна хімічна технологія : курс лекцій для студентів напрямку 6.051301 – «Хімічна технологія» денна форма навчання / О. Г. Макаренко. – Київ : НУХТ, 2013. – 232 с.
5. Волчок І. П. Конспект лекцій з дисципліни «Основи виробництва порошкових і композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 132 – «Матеріалознавство» за спеціалізацією (освітньою програмою) «Композиційні та порошкові матеріали, покриття», денної форми навчання / І. П. Волчок, О. С. Петрашов. – Запоріжжя : НУ «Запорізька політехніка», 2021. – 202 с.
6. Нестеренко С. В. Технологія виробництва хімічних речовин і матеріалів [Електрон. ресурс] : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / С. В. Нестеренко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Електрон. текст. дані. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 101 с. – Режим доступу: <https://eprints.kname.edu.ua/55800/>, вільний (дата звернення 08.09.2025). – Назва з екрана.

Електронне навчальне видання

СКРИПИНЕЦЬ Анна Василівна,
НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальностей 161, G1 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія»)

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *Б. О. Хільська*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2025, поз. 155Л

Підп. до друку 16.10.2025. Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 5,3.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Чорноглазівська, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: office@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 8386 від 14.07.2025.